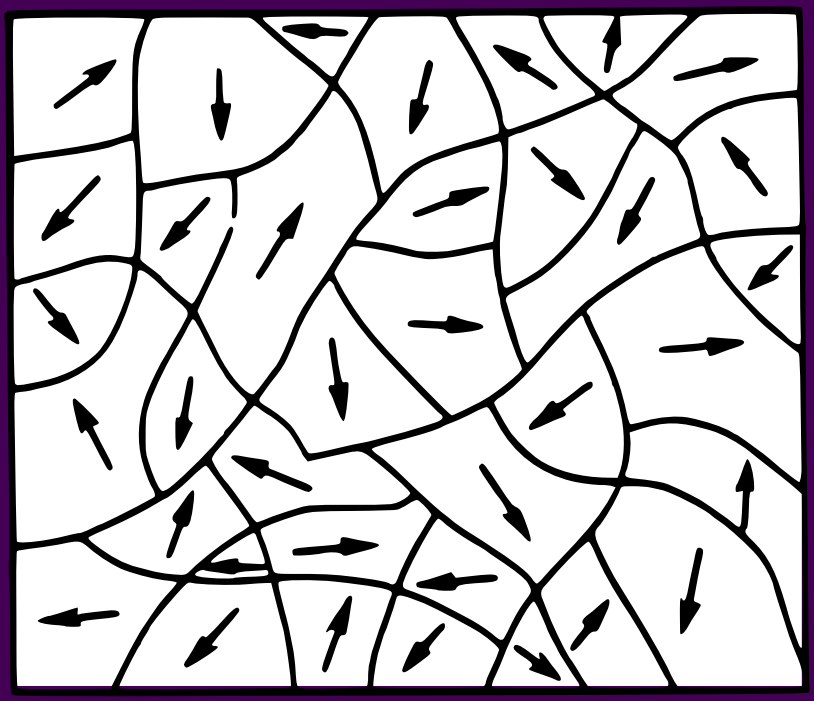
S. Fridrikhov, S. Movnine

BASES PHYSIQUES DE LA TECHNIQUE ÉLECTRONIQUE



Éditions Mir Moscou

С. А. ФРИДРИХОВ
С. М. МОВНИН

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

МОСКВА
«ВЫСШАЯ ШКОЛА»

S. FRIDRIKHOV
S. MOVNINE

BASES PHYSIQUES DE LA TECHNIQUE ÉLECTRONIQUE

ÉDITIONS MIR · MOSCOU

Traduit du russe
par V. KOLIMÉEV

На французском языке

© Издательство «Высшая школа», 1982
© Traduction française Editions Mir 1985

AVANT-PROPOS

L'électronique est un puissant stimulant du progrès dans tous les domaines de la science et des techniques.

Le présent ouvrage a pour objet un exposé systématique des principes physiques des dispositifs de l'électronique. Dans ce livre on étudie les lois physiques, qualitatives et quantitatives, qui régissent les phénomènes intervenant dans les appareils quantiques et micro-électroniques, les dispositifs à faisceaux électroniques et à semi-conducteurs, les tubes à gaz, les tubes aux hyperfréquences et les tubes à vide.

Dans les appareils électroniques on utilise des substances dans tous les quatre états: les corps solides, les liquides, les gaz et le plasma. On y fait appel à divers types d'interactions électromagnétiques ainsi qu'à des champs électriques et magnétiques, statiques et variables (y compris à hyperfréquences), de différentes configurations dans lesquels se déplacent des flux de particules chargées. De nombreux effets physiques qui s'y manifestent ont un caractère quantique.

Pour bien comprendre les principes de fonctionnement des appareils électroniques et, à plus forte raison, pour pouvoir concevoir et réaliser de nouveaux appareils et dispositifs, il faut connaître les processus physiques compliqués qui s'y déroulent. Les principes physiques de la technique électronique font partie de plusieurs branches assez indépendantes de la physique, ce qui témoigne d'une base scientifique extrêmement large de ce domaine des techniques.

La place la plus importante est accordée à l'exposé des éléments de mécanique quantique, de la physique des solides et de l'émission électronique. Partout où cela est possible, les auteurs ont cherché à exposer en plus des relations mathématiques rigoureuses, qui expriment de la façon la plus exacte l'essentiel des lois considérées, ce qu'on appelle la physique des phénomènes, c'est-à-dire le côté qualitatif des phénomènes.

Les chapitres 1 à 3 sont consacrés à l'étude des propriétés des particules microscopiques isolées et des lois qui gouvernent leurs

mouvements classique et quantique dans des champs électriques et magnétiques, ce qui permet de passer dans le chapitre 5 à la description des effets collectifs, c'est-à-dire des particularités du comportement des systèmes de particules présentant soit des propriétés classiques, soit des propriétés quantiques. Le chapitre 4 est réservé aux propriétés du photon et aux lois quantiques de l'émission, de l'absorption et de la diffusion de la lumière.

Les lois qui régissent le comportement des microparticules distinctes et des quanta permettent, en association avec les principes de la statistique quantique, d'expliquer la nature des spectres atomiques et moléculaires (chap. 6), la structure de bandes ainsi que les phénomènes cinétiques, de contact et optiques dans les corps solides (chap. 7, 8, 9), c'est-à-dire de comprendre la nature des liaisons dans des systèmes complexes constitués de particules obéissant à des lois quantiques.

Les questions traitées au chapitre 10, qui est consacré à l'électronique des émissions, c'est-à-dire au « démontage » du corps solide en parties constituantes (électrons, ions, atomes, molécules) sous des actions extérieures, et au chapitre 11, qui examine les phénomènes électriques dans les gaz et le plasma, ferment la chaîne logique de l'exposé : les auteurs font revenir le lecteur aux propriétés des particules distinctes et aux lois de leur comportement dans des champs extérieurs.

Les chapitres 1 à 6 et 10 sont rédigés par S. Fridrikhov, les chapitres 7 à 9 et 11 par S. Movnine.

Les auteurs tiennent à remercier A. Alexandrov, professeur à l'Université de Moscou, docteur ès sciences physiques et mathématiques, ainsi que le personnel de la chaire des appareils électroniques de l'institut électrotechnique de Novossibirsk qui ont bien voulu relire le texte du manuscrit et susciter des améliorations précieuses.

Les Auteurs

CHAPITRE PREMIER

PROPRIÉTÉS DES PRINCIPALES PARTICULES ÉLÉMENTAIRES

§ 1.1. L'électron et ses propriétés

L'électron est une des principales particules élémentaires de l'Univers, un des éléments de structure de la matière. Les électrons forment les couches électroniques de tous les atomes, des molécules, ils sont présents sous forme de « gaz électronique » dans les métaux et les semi-conducteurs, ils entrent dans la composition du plasma, le quatrième état de la matière. Des faisceaux d'électrons libres peuvent s'obtenir à l'aide de divers types d'émission des corps solides (par champ électrique, photo-électronique, thermo-électronique). Les sources naturelles d'électrons rapides (particules bêta) sont des noyaux atomiques bêta-radioactifs.

L'électron se caractérise par un certain nombre de propriétés qui le distinguent des autres particules élémentaires. Parmi ces propriétés les plus importantes sont quatre caractéristiques suivantes: 1) la charge e de l'électron; 2) la masse au repos m_{0e}; 3) le moment de la quantité de mouvement (moment cinétique ou moment angulaire intrinsèque) ou le spin $\mathbf{p}_{se}$; 4) le moment magnétique intrinsèque μ_{se}. La charge et la masse de l'électron ont été mesurées avec une très haute précision [1]. Elles sont $e = -1{,}6021892 \cdot 10^{-19}$ C, $m_{0e} = 9{,}109534 \cdot 10^{-31}$ kg. Ces grandeurs, ainsi que le nombre d'Avogadro $N_A = 6{,}022045 \cdot 10^{23}$ mole^{-1}, la vitesse de propagation de la lumière dans le vide exprimée en SI $c = (\varepsilon_0 \mu_0)^{-1/2} = 2{,}99792458 \cdot 10^8$ m·s^{-1}, la constante de Planck $h = 6{,}626176 \cdot 10^{-34}$ J·s ou $\hbar = h/2\pi = 1{,}0545887 \cdot 10^{-34}$ J·s sont les constantes fondamentales du monde microscopique. Elles déterminent les échelles de tous les phénomènes physiques qui se déroulent dans les atomes, les molécules et les solides. En physique théorique, pour simplifier les formules on pose

[1] Dans la suite de cet ouvrage nous indiquons les valeurs des constantes fondamentales recommandées en 1973 par le Groupe de travail CODATA du Conseil international des unions scientifiques (CIUS). Pour perméabilité magnétique du vide on prend la quantité $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ H·m^{-1} = $1{,}25663706 \cdot 10^{-6}$ H·m^{-1}, pour constante diélectrique (permittivité) du vide la quantité $\varepsilon_0 = 1/\mu_0 c^2 = 8{,}85418782 \cdot 10^{-12}$ F·m^{-1}. La permittivité ε_0 et la perméabilité μ_0 du vide jouent le rôle des constantes fondamentales, douées de dimensions, dans l'écriture des équations et des formules définitives en SI.

souvent $e = \hbar = m_{0e} = 1$. Ce sont des *unités* dites *atomiques* [1]. Comme unité de longueur on utilise souvent en physique atomique 1 bore, c'est-à-dire le *rayon de Bohr* $a_B = \hbar^2/me_{0e}^2 = 0{,}52917706 \times \times 10^{-10}$ m (rayon de la première orbite circulaire dans le modèle de l'atome d'hydrogène de Bohr, v. § 3.12). Pour *unité de temps atomique* il est commode de prendre la combinaison suivante de constantes fondamentales universelles: $\hbar^3/m_{0e}e^4 \approx 2{,}42 \cdot 10^{-17}$ s. On en déduit l'*unité de vitesse atomique* $e^2/\hbar \approx c/137{,}03604$. La quantité $e^2/c\hbar = 7{,}2973506 \cdot 10^{-3}$ est notée α et appelée *constante de structure fine*. Son inverse est égal à $1/\alpha = 137{,}03604$. L'*unité d'énergie atomique* est $m_{0e}e^4/\hbar^2 = 27{,}21$ eV $\approx 4{,}36 \cdot 10^{-18}$ J. La moitié de cette quantité est appelée *constante de Rydberg* (Ry): 1 Ry = 13,6 eV.

Les caractéristiques des principales particules élémentaires, exprimées en unités atomiques, sont indiquées dans le Tableau 1.1.

Tableau 1.1

Caractéristiques des principales particules élémentaires	Photon	Electron	Positron	Proton	Neutron
Charge électrique e_i (en unités de e)	0	—1	1	1	0
Masse au repos m_{0i} (en unités de m_{0e})	0	1	1	1836,15152	1838,65
Projection du spin p_{sz} (en unités de $\hbar$)	1	1/2	1/2	1/2	1/2
Moment magnétique μ (en unités de μ_B pour l'électron et le positron ou en unités de μ_N pour le proton et le neutron)	0	—1,0011596567	1,0011596567	2,7928456	—1,913148

Le moment magnétique de l'électron et du positron est exprimé en *magnétons de Bohr* (en SI, $\mu_B = e\hbar/2m_{0e} = 9{,}274078 \cdot 10^{-24}$ J·T^{-1}) et le moment magnétique du proton et du neutron en magnétons nucléaires ($\mu_N = e\hbar/2m_{0p} = 5{,}050824 \cdot 10^{-27}$ J·T^{-1}).

Le mot latin « quantum » (« combien ») a été choisi pour désigner cette circonstance fondamentale que le monde microscopique, c'est-à-dire le monde de particules élémentaires, d'atomes et de molécules, se caractérise par ses propres échelles de toutes les grandeurs et que

[1] En électrodynamique quantique, on utilise un système d'unités dans lequel $m_{0e} = \hbar = c = 1$.

dans ce monde il n'y a pas de variations quantitatives continues, progressives, qui caractérisent tous les phénomènes considérés en physique classique. La physique quantique n'a affaire qu'à des quantités discrètes (quanta) d'énergie, de masse au repos, de charge, de moments cinétique et magnétique et de certaines autres grandeurs.

Dans le présent ouvrage il n'est pas besoin de décrire les installations et les appareils, devenus maintenant classiques, qui ont permis d'effectuer les premières mesures des grandeurs e, m_{0e}, μ_{se} [1]. Rappelons seulement que la structure discrète (discontinue) des charges électriques a été découverte grâce aux expériences sur l'électrolyse (Faraday, 1833). Ces expériences ont montré qu'un équivalent-kilogramme chimique (égal au quotient du poids atomique en kilogrammes par la valence) de substance de toute nature transporte à travers l'électrolyte une même quantité d'électricité $Q = F = eN_A = 9{,}648455 \cdot 10^4$ C·mole^{-1}. Cette quantité d'électricité est appelée *nombre de Faraday*. Vu que dans un électrolyte la charge est transportée par des *ions* (mot grec signifiant « allant »), la connaissance du nombre total de particules contenues dans un équivalent-kilogramme (nombre d'Avogadro N_A) permet, en supposant que toute la charge F est répartie uniformément entre toutes les N_A particules, d'obtenir

$$e = F/N_A \approx 1{,}6 \cdot 10^{-19} \text{ C}. \tag{1.1}$$

Cette valeur est celle de la charge discrète minimale qui se rencontre dans la nature. La charge des ions multichargés est multiple de e. Thomson, Townsend, Wilson et autres ont mesuré la charge des ions dans le plasma à décharge gazeuse. Une mesure plus précise de la valeur de e a été effectuée par R. Millikan qui étudiait le phénomène de recharge lors de l'effet photo-électrique. Il illuminait avec des rayons X des gouttelettes diélectriques d'huile minérale de masse M et de charge q « suspendues » dans l'air entre les plaques d'un condensateur plan grâce à l'équilibre entre la force électrostatique $q\mathscr{E}$ et la force de pesanteur Mg. Il est apparu que le comportement de la goutte d'huile placée dans un champ électrique ne pouvait s'expliquer que si l'on supposait que lors de l'irradiation sa charge q variait de quantités Δq multiples d'une certaine charge minimale $\Delta q_{min} = e$. Les expériences de R. Millikan et des expériences analogues effectuées par A. F. Ioffe ont montré que des quantités de charge inférieures à la charge minimale e n'existent pas, c'est-à-dire que des « subélectrons » n'existent pas.

La charge électrique spécifique e_i/m_{0i} a une valeur bien déterminée pour chaque particule élémentaire. Comme le montre le Tableau 1.1, il existe des particules élémentaires différentes ayant même charge électrique ou même masse, mais il n'existe pas de particules différentes ayant même valeur de e_i/m_{0i} (compte tenu du signe de e_i).

---

[1] De nos jours ils sont décrits dans des cours de physique scolaires et dans des cours de physique générale à l'usage des étudiants.

Ainsi, la charge spécifique caractérise le plus univoquement les diverses espèces de particules et de ce fait elle constitue une notion importante en physique atomique et nucléaire.

Pour expliquer les particularités de la structure fine des raies spectrales des atomes, Uhlenbeck et Goudsmit ont formulé (en 1926) une hypothèse qu'en plus de trois degrés de liberté spatiaux ordinaires (x, y, z) l'électron possède encore un quatrième degré interne de liberté dit spin s_e. La « coordonnée » de spin ou le *nombre quantique de spin s* caractérise la projection du moment de la quantité de mouvement intrinsèque (moment angulaire) $\mathbf{p}_{se}$ sur une certaine direction préférentielle physiquement réalisable (par exemple, sur la direction d'un champ extérieur ou sur celle du champ magnétique interatomique). Comme le montre l'expérience, le nombre quantique de spin s_e de l'électron ne peut prendre que l'une de deux valeurs: $+1/2$ et $-1/2$. Le fait que l'électron est doué d'un spin découle automatiquement de l'*équation de Dirac* (1928) qui décrit le comportement d'un électron libre compte tenu des effets relativistes (effets déterminés par la théorie de la relativité d'Einstein).

Une autre caractéristique de l'électron, à savoir son moment magnétique intrinsèque μ_{se}, est une conséquence de ce que l'électron possède une charge électrique et un spin. La charge de l'électron étant négative, son moment magnétique μ_{se} est opposé au moment angulaire de spin $\mathbf{p}_{se}$. Pour mesurer la valeur absolue de μ_{se} on a effectué des expériences sur la décomposition des faisceaux d'atomes dans un champ magnétique fortement non uniforme (Stern et Gerlach, 1922) [1]. Ces expériences ont montré que la valeur de μ_{se} était voisine de celle du magnéton de Bohr μ_B qui représente une combinaison de constantes fondamentales universelles. Dans le système d'unités C.G.S. on a

$$|\mu_{se}| \approx |\mu_B| = e\hbar/2m_{0e}c. \tag{1.2}$$

Le rapport du moment magnétique de l'électron à son moment de spin est appelé *rapport gyromagnétique* ou encore *facteur g de l'électron*. Ce rapport a pour valeur

$$g_{se} = \mu_{se}/p_{se} = e/m_{0e}c. \tag{1.3}$$

Si le moment magnétique μ_{se} est exprimé en « unités naturelles » de μ_B et le moment angulaire de spin p_{se} en « unités naturelles » de $\hbar$, on obtient $g_{se} = 2$, car la projection du moment de spin de l'électron est toujours égale à $p_{se} = \hbar/2$.

De la théorie relativiste de Dirac il s'ensuit également que $g_{se} = 2$. Pourtant, des calculs théoriques encore plus rigoureux basés sur l'*électrodynamique quantique* (théorie quantique du champ électromagnétique) ont montré que la valeur de g_{se} différait de deux d'envi-

[1] Comme il sera montré plus loin au § 6.7, le moment magnétique des atomes d'hydrogène et d'argent utilisés dans ces expériences n'est déterminé à l'état fondamental (état s) que par le spin de l'électron.

ron 0,1 %. Les expériences sur la mesure de μ_{se} des faisceaux polarisés d'électrons libres ont montré que réellement $g_{se} = 2{,}00231924$. Corrélativement, le moment magnétique μ_{se} de l'électron diffère un peu de μ_B (v. Tableau 1.1). L'anomalie du facteur g de l'électron s'explique par l'interaction de l'électron libre avec le vide dans lequel il se trouve. Le vide physique n'est pas un « espace vide » mais un objet réel au sein duquel la matière existe sous deux formes : particules élémentaires (matière) et champ électromagnétique, qui se transforment l'une en l'autre. Remarquons que pour l'interprétation de beaucoup de phénomènes intervenant dans le monde microscopique il suffit de connaître seulement les valeurs des facteurs g de l'électron et d'autres particules élémentaires et non pas séparément leurs moments cinétiques et magnétiques.

On ne peut pas parler du rayon de l'électron de même que du rayon des autres particules élémentaires en prenant la signification stricte de cette notion. On ne peut indiquer que la valeur d'un *rayon* dit *classique* r_e *de l'électron*. Sa définition est basée sur la supposition que la masse totale de l'électron est d'origine électromagnétique. Il en résulte qu'une charge électrique que possède l'électron fait apparaître une inertie parce que l'électron en mouvement produit autour de soi un champ magnétique et dépense par là même une certaine énergie. En raisonnant de cette façon, on peut montrer que

$$r_e = \alpha^2 a_B = e^2/m_{0e}c^2 \approx 2{,}817938 \cdot 10^{-15} \text{ m}.$$

Il est pourtant évident que les forces qui retiennent la charge de l'électron dans un volume de rayon r_e ne peuvent pas être des forces uniquement électromagnétiques. En l'absence de forces, autres que les forces électromagnétiques, l'électron ne pourrait pas conserver son état d'équilibre : comme le montre un calcul élémentaire, une répulsion mutuelle de la charge dans un volume de l'ordre de 10^{-45} m^3 devrait « faire éclater » l'électron. Ceci signifie que des forces autres que les forces électromagnétiques doivent être mises en jeu pour assurer l'équilibre de l'électron. Dans ce cas la masse de l'électron ne peut pas être due uniquement à l'énergie d'un champ électromagnétique. Il est probable que la masse électromagnétique n'est qu'une partie de la masse totale de l'électron. L'hypothèse où le rayon r_e de l'électron a une valeur finie ne peut pas être mise en accord avec les exigences de la théorie de la relativité. Compte tenu du spin la vitesse de mouvement des points sur la surface d'une « bille » chargée de rayon r_e serait supérieure à celle de la lumière.

Le concept de l'électron « ponctuel » (de rayon infiniment petit) conduit lui aussi à une sérieuse difficulté : l'énergie caractéristique de l'électron calculée par la formule [1]

$$U_e = e^2/r_e, \tag{1.4}$$

[1] En SI, l'énergie de l'interaction coulombienne s'écrit sous la forme $U_e = -e^2/4\pi\varepsilon_0 r$.

tend vers l'infini lorsque $r_e \to 0$. Le problème de l'électron est un des problèmes les plus difficiles et non définitivement résolus de la physique. En découvrant de nouvelles propriétés de l'électron et des autres particules élémentaires, la physique moderne confirme une fois de plus la thèse géniale de Lénine sur le caractère inépuisable de l'électron et l'infinité de la nature.

§ 1.2. Variation de la masse avec la vitesse

Il s'ensuit de la théorie de la relativité (Einstein, 1905) que la masse m_i de tout corps, y compris des particules élémentaires, n'est pas invariable comme on le suppose en physique classique, mais dépend de la vitesse de mouvement v du corps:

$$m_i = m_{0i} [1 - (v/c)^2]^{-1/2}, \tag{1.5}$$

où m_{0i} est la *masse au repos*, c'est-à-dire la masse du corps pour $(v/c)^2 = \beta^2 \ll 1$ (c étant la vitesse de la lumière dans le vide).

La courbe de la dépendance $m_e(\beta)$ est représentée sur la fig. 1.1. Des variations notables de la masse dépassant quelques dixièmes de pour cent de m_{0e} ne s'observent que pour des vitesses supérieures à 10^7 m/s (v. Tableau 1.2). Pour une énergie de l'électron égale à

Tableau 1.2

E, eV	10	10^3	10^5	10^7
v, m/s	$1{,}7 \cdot 10^6$	$1{,}7 \cdot 10^7$	$1{,}6 \cdot 10^8$	$2{,}9 \cdot 10^8$
$\beta = v/c$	0,006	0,06	0,55	0,999
$m_e(v)/m_{0e}$	1,00002	1,002	1,20	22,4

10 MeV, sa masse est plus de 20 fois la masse au repos. Dans la plupart des tubes électroniques modernes (tubes de télévision, tubes oscillographiques, tubes hyperfréquences des types M et O) l'énergie des faisceaux électroniques utilisés n'excède pas quelques dizaines de kiloélectrons-volts. Dans de tels cas, l'appoint relativiste à la masse de l'électron peut être négligé. Il existe cependant des dispositifs électroniques dans lesquels la tension d'accélération atteint une valeur de 100 à 200 kV. Lors du calcul des caractéristiques de tels dispositifs on doit tenir compte de la variation $m_e(v)$. Des tensions d'accélération encore plus élevées, allant jusqu'à plusieurs méga-électrons-volts sont mises en jeu dans les accélérateurs d'électrons et dans les microscopes électroniques à haute tension modernes qui permettent d'observer des molécules et des atomes distincts. Dans

les accélérateurs cycliques, les électrons ayant reçu une énergie de plusieurs gigaélectrons-volts peuvent être animés de vitesses très voisines de la vitesse de la lumière. C'est déjà pour une énergie de l'ordre de quelques MeV que la vitesse de l'électron diffère peu de celle de la lumière (fig. 1.2). Les conclusions de la théorie de la relati-

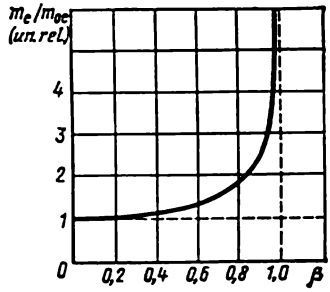


Fig. 1.1

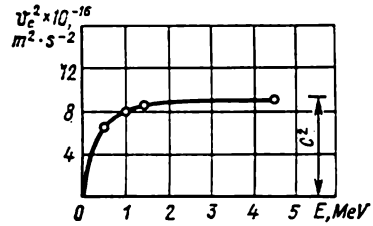


Fig. 1.2

vité restreinte n'exigent de nos jours aucune vérification supplémentaire, elles constituent maintenant une partie intégrante des calculs d'ingénieur dans la technique des accélérateurs.

Comme le montre la fig. 1.2, pour une énergie cinétique d'un électron $E > 1$ MeV, sa vitesse reste pratiquement constante lorsque son énergie augmente, l'accroissement de cette dernière étant effectué exclusivement par suite de l'augmentation de la masse de la particule $m_e(v)$. Cette courbe, sur laquelle on a également porté des points expérimentaux, met en évidence le fait que dans la nature il existe une vitesse limite de mouvement des corps qui ne peut pas dépasser la vitesse de la lumière c quelque grande que soit l'énergie cinétique du corps soumis à l'accélération.

Pour des énergies si élevées, la notion d'accélération elle-même d'une particule chargée par une force électrique extérieure $\vec{\mathcal{F}} = e\vec{\mathcal{E}}$ [1] perd son sens physique puisque l'accélération $d\mathbf{v}/dt = \vec{\mathcal{F}}/m_i(\mathbf{v}) \to 0$ lorsque $m_i \to \infty$. Mais la formule $\vec{\mathcal{F}} = d(m_i\mathbf{v})/dt$ reste valable dans tous les cas.

Il existe des preuves expérimentales de ce que la valeur absolue $|e|$ de la charge de l'électron est indépendante de la vitesse de la particule. De telles preuves ont été obtenues par exemple lors de l'étude de la variation de la *valeur limite* $\lambda_{min} = 2\pi c/\omega_{max}$ *du spectre continu* ou de *bremsstrahlung* (de l'allemand Bremsen, freinage, et

[1] Dans le texte de cet ouvrage, les vecteurs en caractères d écriture ($\mathcal{E}$, $\mathcal{H}$, $\mathcal{F}$ et autres) sont représentés par des lettres maigres surmontées d'un trait (par exemple $\vec{\mathcal{E}}$, $\vec{\mathcal{H}}$, $\vec{\mathcal{F}}$). Toutes les autres grandeurs vectorielles sont représentées par des lettres grasses. Sur les figures, toutes les grandeurs vectorielles, tant en caractère d'écriture qu'en caractères droits, sont représentées par des lettres droites grasses (sans être surmontées d'un trait).

Strahlung, radiation, rayonnement) *des rayons X* en fonction de la tension V_p qui accélère les électrons dans un tube à rayons X (expériences de Duane-Hunt, v. § 6.5). Il est apparu que quelle que soit l'énergie des électrons on avait toujours l'égalité

$$\omega_{max} = |e| V_p/\hbar. \tag{1.6}$$

Les premières expériences sur les faisceaux d'électrons relativistes effectuées au début du XXe siècle, c'est-à-dire à l'époque où les accélérateurs de particules n'existaient pas encore, avaient recours

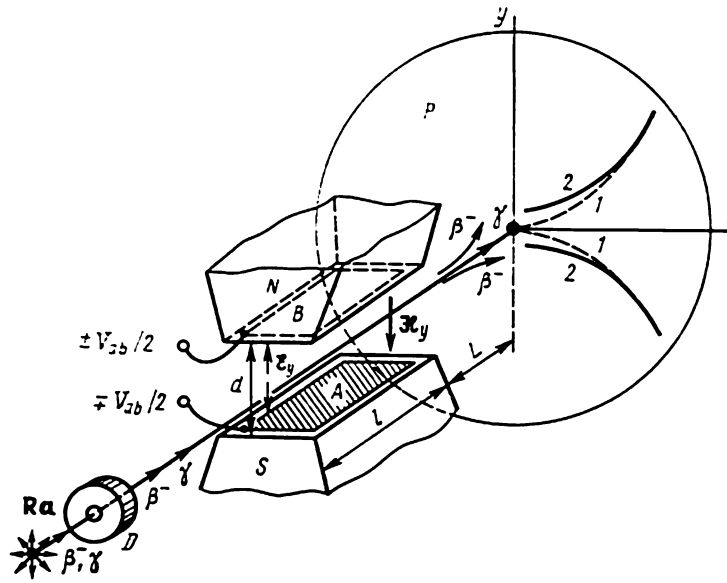


Fig. 1.3

aux sources radio-actives d'électrons (Kaufmann, 1906). Comme émetteur de rayons bêta on utilisait le radium qui émettait des rayons gamma et des électrons dans une large gamme de vitesses allant de $v = 0$ à $v_{max} \approx 0{,}9c$ ($E_{max} = 1{,}2$ MeV). Si un tel faisceau est soumis à des champs parallèles électrique $\overline{\mathcal{E}}_y$ et magnétique $\overline{\mathcal{H}}_y$ qui font dévier les électrons dans deux directions perpendiculaires l'une à l'autre (fig. 1.3), les électrons produiront sur la plaque photographique P, perpendiculaire à l'axe z, une trace sous forme de parabole [1] :

$$y = kx^2, \tag{1.7}$$

[1] Cette expression est facile à obtenir si l'on intègre les équations du mouvement de l'électron dans des champs électrique et magnétique parallèles et élimine entre elles la vitesse (v. chap. 2). En SI, le vecteur intensité de champ magnétique $\overline{\mathcal{H}}$ est à remplacer par le *vecteur induction magnétique* $\mathbf{B} = \overline{\mathcal{H}}/c$.

où $k = 2m_e c^2 V_{ab} e d \mathscr{H}_y l (l + 2L)$; V_{ab}, d sont respectivement la différence de potentiel et la distance entre les armatures A et B du condensateur ; l est la longueur de la région où sont concentrés les champs électrique et magnétique ; L, la distance du condensateur à la plaque photographique P.

Chacun des points de la parabole correspond à des électrons de vitesse différente. L'origine des coordonnées est fixée suivant le faisceau de rayons gamma non dévié. Les particules bêta les plus rapides qui sont le moins déviées par les champs $\overline{\mathscr{E}}$ et $\overline{\mathscr{H}}$ se situent le plus près de l'origine des coordonnées. Plus lents sont les électrons, plus grandes sont les valeurs de x et y correspondant à leur point d'intersection avec la plaque photographique P. La masse des électrons variant avec la vitesse, le facteur k figurant dans la formule (2.3) n'est pas une constante indépendante de la vitesse v. C'est pourquoi, lorsque les vitesses des électrons sont élevées, leurs traces sur l'écran ne se situeront pas sur la parabole, elles passeront d'autant plus haut au-dessus de la parabole que la vitesse v est plus grande. L'écart de la courbe expérimentale par rapport à la parabole permet de déterminer la loi de variation $m_e(v)$. En inversant le sens du champ électrique $\overline{\mathscr{E}}$, on obtient une seconde parabole, symetrique à la première, l'axe des x étant tangent aux deux paraboles à l'origine des coordonnées. Ce procédé permet d'élever la précision des mesures. Les résultats des expériences de Kaufmann et des expériences analogues effectuées par la suite avec une meilleure précision ont confirmé que pour les électrons la variation de $m_e(v)$ est en parfait accord avec la formule théorique (2.1). Les expériences effectuées sur des accélérateurs ont montré que la même variation était valable pour les protons et les particules plus lourdes.

§ 1.3. Le vide de Dirac. Antimatière

En physique classique, l'énergie totale E d'une particule vaut la somme de son énergie cinétique $K(v)$ et de son énergie potentielle $U(\mathbf{r})$. Pour une particule libre (n'interagissant avec aucun champ) $U(\mathbf{r}) = 0$. Si l'énergie cinétique est exprimée par l'impulsion p de la particule, on convient de donner à la somme de $K(p)$ et $U(\mathbf{r})$ le nom d'*hamiltonien* en le désignant par H :

$$H(p, \mathbf{r}) = K + U = p^2/2m_l + U(\mathbf{r}). \tag{1.8}$$

Dans le cas relativiste, l'énergie et l'impulsion d'une particule libre s'expriment par les formules

$$\varepsilon = m_l c^2, \tag{1.9}$$

$$p = m_{0l} v \, [1 - (v/c)^2]^{-1/2}. \tag{1.10}$$

Il ressort des expressions (1.9) et (1.10) que l'énergie d'une particule relativiste libre peut prendre les valeurs suivantes:

$$\varepsilon = \pm c\sqrt{m_{0i}^2c^2 + p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}, \qquad (1.11)$$

où $p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 = p^2$.

Pour de faibles valeurs de p (c'est-à-dire pour $v \ll c$), en ne gardant que le signe positif devant le radical, on obtient conformément à la règle de calcul approché de la racine,

$$\varepsilon \approx m_{0i}c^2 + m_{0i}v^2/2. \qquad (1.12)$$

On voit que l'énergie de toute particule ne s'annule pas lorsque $v \to 0$, mais devient égale à une quantité dite *énergie au repos*:

$$\varepsilon_0 = m_{0i}c^2. \qquad (1.13)$$

Suivant cette formule, on exprime souvent les masses des particules élémentaires non en *unités de masse atomique* (u.m.a.) mais en électrons-volts (ou en mégaélectrons-volts): 1 u.m.a. $= 10^{-3}$ kmole$^{-1}/N_A = 1{,}6605655 \times \times 10^{-27}$ kg $= 931{,}48$ MeV.

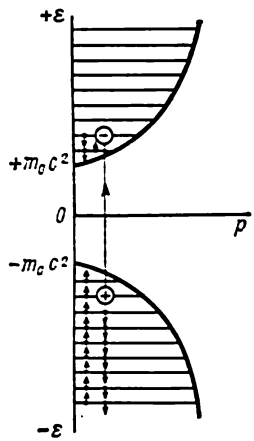


Fig. 1.4

En physique classique où l'énergie ne peut pas varier de manière discontinue, en forme de saut, de $+m_{0i}c^2$ à $-m_{0i}c^2$, il est parfaitement légitime de conserver dans la formule (1.11) seulement la valeur positive de la racine. Mais il n'en est plus de même pour la physique quantique où les variations discontinues de l'énergie constituent un des phénomènes les plus caractéristiques. C'est pourquoi, Dirac qui a obtenu pour la première fois une équation relativiste pour un électron libre, a supposé que les deux signes devant le radical ont un sens physique et que le signe moins correspond à des états du vide à énergie négative entièrement remplis d'électrons (fig. 1.4). Ces états sont inobservables jusqu'à ce qu'il apparaisse, dans la bande inférieure, un *trou* qui se comporte comme une particule chargée positivement. Un tel « trou » ne peut apparaître que simultanément avec l'apparition d'un électron libre dans la région des valeurs positives de l'énergie. Le « trou » dans le vide de Dirac a été identifié au *positron*, une nouvelle particule élémentaire découverte en 1932 par Anderson dans les rayons cosmiques. Les propriétés du positron sont exactement les mêmes que celles de l'électron mais sa charge électrique est positive (v. Tableau 1.1). Le positron est l'*antiparticule* correspondant à l'électron. Pour la création d'une paire électron-positron il est nécessaire de fournir une énergie de $2m_{0e}c^2 = 1{,}02$ MeV.

De telles paires peuvent se produire effectivement sous l'action des quanta gamma d'énergie $\hbar\omega_\gamma \geqslant 2m_{0e}c^2$ en présence de noyaux ou d'électrons de matière. Ces derniers ne jouent dans ce processus qu'un rôle passif d'un troisième corps nécessaire pour la conservation non seulement de l'énergie mais également pour celle de l'impulsion.

Ecrivons l'expression de la loi de conservation de l'énergie en cas de création d'une paire électron-positron sans tenir compte du troisième corps :

$$\hbar\omega_\gamma = \frac{m_{0e}c^2}{\sqrt{1-\beta_-^2}} + \frac{m_{0e}c^2}{\sqrt{1-\beta_+^2}}, \tag{1.14}$$

où $\beta_- = v_e^-/c$, $\beta_+ = v_e^+/c$ sont les vitesses relatives de l'électron et du positron respectivement.

Divisons les deux membres de cette égalité par la vitesse de la lumière :

$$\frac{\hbar\omega_\gamma}{c} = \frac{m_{0e}c}{\sqrt{1-\beta_-^2}} + \frac{m_{0e}c}{\sqrt{1-\beta_+^2}}. \tag{1.15}$$

Cette équation peut se mettre sous la forme

$$\frac{\hbar\omega_\gamma}{c} = \frac{m_{0e}\beta_- c}{\beta_- \sqrt{1-\beta_-^2}} + \frac{m_{0e}\beta_+ c}{\beta_+ \sqrt{1-\beta_+^2}}, \tag{1.16}$$

ou, encore

$$p_\gamma = (p_e/\beta_-) + (p_{pos}/\beta_+). \tag{1.16a}$$

Puisque $\beta_- < 1$ et $\beta_+ < 1$, il résulte de (1.16a) que

$$p_\gamma > p_e + p_{pos}. \tag{1.17}$$

Ceci signifie que sans participation d'un troisième corps la loi de conservation de l'impulsion ne peut pas être observée. Le troisième corps (le noyau atomique le plus proche, par exemple) accepte presque toute l'impulsion du quantum $\hbar\omega_\gamma/c$, mais seulement 10^{-3} à 10^{-5} de son énergie.

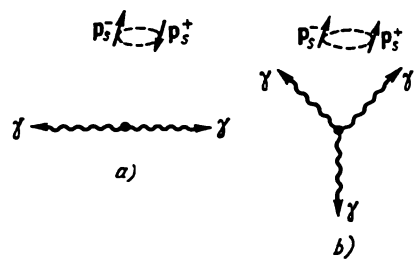


Fig. 1.5

Lorsque l'électron passe dans la région des énergies négatives (lorsqu'il rencontre un positron), il se produit la disparition (l'annihilation) de la paire particule-antiparticule. Dans ce cas, la masse au repos totale des particules se transforme conformément à la formule (1.13) en énergie électromagnétique : il y a production soit de deux quanta gamma qui s'envolent dans des sens opposés avec une énergie $\hbar\omega_\gamma = m_{0e}c^2$:

$$e^- + e^+ \rightarrow \gamma + \gamma, \tag{1.18}$$

soit de trois quanta gamma qui s'envolent sous un angle de 120° l'un par rapport à l'autre (fig. 1.5).

L'ensemble formé d'un électron et d'un positron peut se trouver pendant une certaine durée de vie caractéristique τ dans un état lié que l'on appelle *atome de positronium* Ps. C'est l'atome le plus simple du monde microscopique. Dans cet atome hydrogénoïde, la particule et l'antiparticule se déplacent sous l'action des forces d'attraction coulombiennes autour d'un centre de gravité commun. L'atome Ps peut exister sous deux formes: le *parapositronium* (*p*-Ps) et l'*orthopositronium* (*o*-Ps). Dans le premier de ces états les spins du positron et de l'électron ont la même direction mais des sens opposés (orientation antiparallèle des spins). Le spin total est dans ce cas nul (*état* dit *singlet*), ce qui détermine la désintégration du *p*-Ps en deux quanta avec une durée de vie $\tau_{2\gamma} = 1{,}25 \cdot 10^{-10}$ s. Dans l'orthopositronium, les spins du positron et de l'électron ont la même direction et le même sens (spins parallèles). Ceci correspond à l'*état triplet* de l'atome de positronium avec un spin égal à l'unité et une durée de vie par rapport à la désintégration à trois quanta $\tau_{3\gamma} = 1{,}4 \cdot 10^{-7}$ s.

Le parapositronium peut en principe s'annihiler non seulement en deux quanta gamma mais également en un plus grand nombre, obligatoirement pair, et l'orthopositronium, en un plus grand nombre impair de quanta gamma. Pourtant la probabilité de tels processus multiphotoniques est très petite et jusqu'à présent ils n'ont pas été observés expérimentalement. De telles désintégrations doivent être régies simultanément par les lois de conservation que voici: 1) conservation de la charge; 2) conservation de l'énergie (l'énergie totale des quanta gamma produits par annihilation de la paire (e^-e^+) doit toujours correspondre à la masse de la paire qui s'est annihilée); 3) conservation de la quantité de mouvement (de l'impulsion); 4) conservation du moment angulaire (du spin).

La durée de vie d'un positron libre est inversement proportionnelle à la concentration des électrons dans le milieu:

$$\tau \backsim n^{-1}. \tag{1.19}$$

Les effets liés à l'annihilation de paires électron-positron peuvent être mis à profit pour l'étude des propriétés électroniques des corps solides (structure magnétique des ferromagnétiques, répartition des électrons de valence dans l'espace des impulsions, etc.).

A d'autres particules élémentaires, les *protons* et les *neutrons*, correspondent également des antiparticules. Les protons peuvent s'obtenir facilement par ionisation des atomes d'hydrogène, par exemple, lors de leur collision avec les électrons lors d'une décharge électrique dans les gaz. L'énergie d'ionisation d'un atome d'hydrogène est près de 13,6 eV. La charge du proton est en valeur absolue exactement égale à la charge de l'électron mais de signe opposé. L'atome d'hydrogène est donc électriquement neutre. La charge spécifique du proton peut se mesurer en déterminant la période de révolution des protons dans un champ magnétique donné. Suivant les mesures les plus précises, $e/m_{0p} = 9{,}58756 \cdot 10^7$ C/kg. Il s'ensuit que

la masse du proton est égale à 1,007276 u.m.a.= 938,259 MeV, c'est-à-dire à près de 1836 fois celle de l'électron et du positron (v. Tableau 1.1). Le spin du proton est égal à (1/2) $\hbar$ et son moment magnétique μ_p est approximativement 600 fois plus petit que le moment magnétique de l'électron. Le moment magnétique μ_p du proton s'exprime généralement en magnétons nucléaires $\mu_N = \hbar e/2m_{0p}$. En ces unités naturelles $\mu_p \approx 2{,}79\mu_N$ (v. Tableau 1.1). La différence entre μ_p et μ_N témoigne d'une structure interne complexe du proton.

La masse au repos du neutron m_{0n} = 1,008665 u.m.a. = = 939,553 MeV, c'est-à-dire que $m_{0n} > m_{0p}$. Contrairement au proton, le neutron est radio-actif:

$$n \rightarrow p^+ + e^- + \tilde{\nu}_e, \tag{1.20}$$

où $\tilde{\nu}_e$ est l'*antineutrino*, particule neutre dont la masse au repos est voisine de zéro ($m_{0\nu}c^2 \approx 35$ eV).

La période de la désintégration d'un neutron libre $\tau_n \approx 10^3$ s. Dans les noyaux atomiques, le neutron peut se trouver dans un état stable.

Notons, avant de clore ce chapitre consacré aux propriétés des particules élémentaires et du vide physique (de Dirac), que la constante diélectrique ε_0 et la perméabilité magnétique μ_0 du vide introduites en SI n'ont en réalité rien à voir avec les propriétés du vide. Il en est de même pour $R_x = \sqrt{\mu_0/\varepsilon_0}$ dite impédance caractéristique du vide. C'est seulement la combinaison de ε_0 et μ_0 sous la forme de $\sqrt{\varepsilon_0\mu_0}$ qui a un sens physique et qui est réellement une constante physique, à savoir la vitesse de la lumière c dans le vide. C'est pour cette raison que le système d'unités SI n'est pas utilisé lors de l'étude des questions théoriques du mouvement de particules chargées dans le vide, en physique de l'atome, en mécanique quantique, en électrodynamique quantique et dans des publications de caractère théorique. Les facteurs de type $(4\pi\varepsilon_0)^{-1}$ non seulement rendent plus encombrantes les formules, mais (ce qui est plus important) les privent de leur sens physique concret. En électrodynamique quantique et en physique des particules élémentaires, le système SI est en général inapplicable parce que dans ce cas les vecteurs $\overline{\mathscr{E}}$, **D**, **B** et $\overline{\mathscr{H}}$ doivent avoir les mêmes dimensions comme l'exige la théorie de la relativité (en SI elles sont différentes). On sait que la division d'un champ électromagnétique uni en un champ électrique $\overline{\mathscr{E}}$ et un champ magnétique $\overline{\mathscr{H}}$ a un caractère relatif, c'est-à-dire qu'elle dépend du système de référence choisi. En SI, on distingue pour les milieux matériels (solides, liquides, gaz, plasma) des permittivités relative et absolue (ε_r, ε_a) et des perméabilités magnétiques relative et absolue (μ_r, μ_a). Il convient d'avoir en vue que l'introduction de ε_a et μ_a dans les formules n'est pas dictée, dans ce cas non plus, par une nécessité physique mais est liée au système d'unités

physiques SI. Dans les chapitres qui suivent, les valeurs numériques de la plupart des grandeurs physiques utilisées dans le texte et sur les figures sont indiquées en SI conformément à la nouvelle Norme relative aux unités des grandeurs physiques ST COMECON 1052-78. Quant aux formules théoriques, elles sont données en règle générale avec l'utilisation des constantes ε_0 et μ_0 (v. chap. 7 à 11). Or, dans les chapitres 1 à 6 et 10, certaines formules théoriques sont écrites sous la forme la plus naturelle pour cette partie de la physique. Au besoin, les valeurs numériques des grandeurs physiques définies par ces formules peuvent être facilement exprimées en SI.

CHAPITRE 2

MOUVEMENT DE PARTICULES CHARGÉES DANS DES CHAMPS ÉLECTRIQUE ET MAGNÉTIQUE

§ 2.1. Mouvement d'une particule chargée dans un champ électrique uniforme et invariable

Si le champ électrique varie faiblement dans l'espace, et la particule considérée est suffisamment rapide, son mouvement dans un tel champ peut être traité classiquement. Le cas le plus simple de l'interaction entre une particule chargée et un champ électrique est son mouvement dans le vide sous l'action d'un champ électrique uniforme. Un tel champ peut être produit dans l'espace entre deux électrodes planes identiques A et B (fig. 2.1) à une distance suffisamment grande des bords des plaques pour que les distorsions du champ dues à l'effet de bord puissent être négligées. Un tel champ constitue soit un miroir électrostatique si la particule se déplace principalement en travers des surfaces équipotentielles du champ, soit un système déflecteur si la particule se déplace principalement le long de ses surfaces équipotentielles.

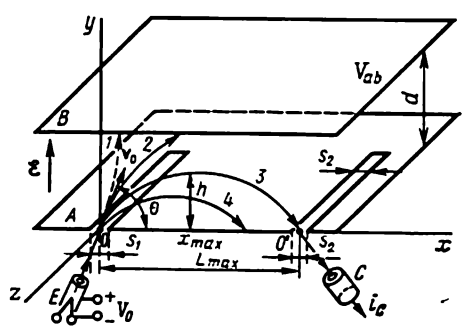


Fig. 2.1

Supposons qu'une particule de charge e_i et de masse m_i pénètre avec une vitesse initiale $v_0 = (2E_0/m_i)^{1/2}$, en partant d'un point O, dans un champ électrique d'intensité $\mathcal{E} = V_{ab}/d$ sous un angle θ par rapport au plan A. Supposons également, pour fixer les idées, que le champ est dirigé dans le sens du plan A vers le plan B, c'est-à-dire qu'il est ralentisseur pour des particules chargées négativement et accélérateur pour des particules chargées positivement. Pour plus de simplicité, on peut négliger les effets de bord du champ près des fentes et la charge d'espace. Ceci signifie que nous nous bornerons à traiter le cas des faisceaux de particules de très faible intensité ou du mouvement des particules distinctes.

Le champ électrique uniforme (plan) exerce sur une particule chargée une force $\bar{\mathcal{F}}_{\mathcal{E}} = e_i\bar{\mathcal{E}}$ dirigée seulement suivant l'une des coordonnées cartésiennes (dans le cas considéré, le long de l'axe y si $e_i > 0$ ou dans le sens opposé si $e_i < 0$).

Quand les vitesses v sont très inférieures à la vitesse de la lumière (domaine non relativiste), le mouvement d'une particule libre se décrit par l'équation de Newton $\bar{\mathcal{F}} = m_i\, d\mathbf{v}/dt$. Pour analyser un mouvement complexe, il est commode de le décomposer en composantes dirigées suivant les axes du système de coordonnées choisi. Dans le cas correspondant à la fig. 2.1 on a

$$\left.\begin{aligned} \ddot{x} &= \ddot{z} = 0, \\ \ddot{y} &= e_i\mathcal{E}/m_i, \end{aligned}\right\} \tag{2.1}$$

où $\mathcal{E} = \mathcal{E}_y = V_{ab}/d$.

En choisissant le plan xy de telle sorte qu'il passe par le vecteur vitesse initiale $\mathbf{v}_0$ et en considérant que le point O d'entrée de la particule dans le champ se confond avec l'origine des coordonnées, on tire de (2.1)

$$\left.\begin{aligned} x &= \dot{x}_0 t, \\ y &= \dot{y}_0 t + e_i\mathcal{E}t^2/2m_i. \end{aligned}\right\} \tag{2.2}$$

En portant dans (2.2) les valeurs $\dot{x}_0 = v_0 \cos\theta$ et $\dot{y}_0 = v_0 \sin\theta$ et en faisant disparaître le temps t, on obtient l'équation de la trajectoire de la particule

$$y = x \operatorname{tg}\theta + \frac{e_i\mathcal{E}x^2}{2m_i v_0^2 \cos^2\theta}. \tag{2.3}$$

C'est l'équation d'une parabole dont la concavité est tournée vers l'axe y (pour $e_i > 0$) ou vers l'axe x (quand $e_i < 0$). Ainsi, suivant l'angle d'entrée θ et le signe de la charge e_i de la particule, le champ électrique plan peut être utilisé soit comme un intervalle accélérateur, soit comme un intervalle ralentisseur, c'est-à-dire soit comme des plaques de déviation, soit comme un miroir électrostatique plan, analyseur d'énergie (monochromateur de particules). Si $\theta = 90°$, c'est-à-dire si $\dot{x}_0 = 0$ et $\dot{y}_0 = v_0$, le mouvement de la particule le long de l'axe y sera d'après (2.2) soit uniformément accéléré ($e_i > 0$), soit uniformément retardé ($e_i < 0$). La valeur de l'accélération (ou de la décélération) est égale à $a = e_i\mathcal{E}/m_i$. Lorsque $\theta \to 0$, c'est-à-dire pour $\dot{x}_0 \to v_0$ et $\dot{y}_0 \to 0$, le condensateur plan se transforme en une paire de plaques de déviation dont la valeur de la déviation est donnée par la formule

$$y = \pm \frac{|e_i|\, V_{ab} x^2}{2m_i v_0^2 d}. \tag{2.4}$$

Pour un angle θ quelconque, les coordonnées du sommet de la parabole ont pour expressions

$$x_{\max} = \frac{m_i v_0^2 \sin\theta\cos\theta}{|e_i|\mathscr{E}}, \quad y_{\max} = \frac{m_i v_0^2 \sin^2\theta}{2|e_i|\mathscr{E}}, \tag{2.5}$$

que l'on obtient en annulant les dérivées correspondantes de l'expression (2.3). La distance de vol $L_{\max}$ dans un champ ralentisseur d'une particule entrant dans ce champ sous l'angle θ est égale au double de $x_{\max}$:

$$L_{\max} = 2x_{\max} = \frac{2m_i v_0^2 \sin\theta\cos\theta}{|e_i|\mathscr{E}} = \frac{m_i v_0^2 \sin 2\theta}{|e_i|\mathscr{E}}. \tag{2.6}$$

On voit que le déplacement maximal $L_{\max}$ de la particule est proportionnel à son énergie initiale et inversement proportionnel à l'intensité du champ électrique [1].

Pour $\theta = 45°$, la distance de vol sera maximale: $L_{\max} = m_i v_0^2/|e_i|\mathscr{E} = 2V_0 d/V_{ab}$. Ici, $|e_i| V_0 = m_i v_0^2/2$ est l'énergie initiale des particules entrant dans le condensateur. La distance maximale à laquelle la particule s'éloigne du plan d'entrée A a pour valeur

$$y_{\max} = h = L_{\max}/4. \tag{2.7}$$

Si l'on découpe dans l'électrode A une fente de sortie O' dans le plan d'entrée, à la distance $L_{\max}$ du point O, seules les particules possédant une énergie déterminée $E_0 = e_i V_0$, où

$$V_0 = V_{ab} L_{\max}/2d, \tag{2.8}$$

pourront tomber dans cette fente.

En faisant varier la différence de potentiel V_{ab} entre les électrodes A et B, on peut focaliser sur la fente de sortie des particules de différente énergie initiale. Comme il résulte de (2.8), le potentiel de focalisation $V_{ab} = V_f$ s'exprime par la formule

$$V_f = 2V_0 d/L_{\max}. \tag{2.9}$$

La focalisation d'un faisceau faiblement divergent de particules chargées dans la région de la fente de sortie est possible, comme il s'ensuit de (2.6), du fait qu'au voisinage de $\theta = 45°$ la dérivée $dL/d\theta = (4E_0 d \cos 2\theta/|e_i| V_{ab}) = 0$. La variation de l'angle d'entrée θ de $\pm\Delta\theta$ par rapport à $\theta = 45°$ entraîne une diminution de la distance de vol d'une quantité égale à

$$\Delta l_a = -L_{\max}(1 - \cos 2\Delta\theta) = \\ = -2L_{\max}\sin^2\Delta\theta \approx -2L_{\max}(\Delta\theta)^2. \tag{2.10}$$

[1] Notons que les formules (2.1) à (2.7) conservent leur forme également dans le cas où une particule non chargée de masse m_i se déplace dans un champ gravifique uniforme (par exemple, au voisinage de la surface de la Terre si l'on ne tient pas compte de la résistance de l'air) à condition de remplacer l'accélération dans le champ électrique $a_i = e_i\mathscr{E}/m_i$ par l'accélération de la pesanteur g (ou V_{ab}/d par $m_i g/e_i$).

Pour $L_{max} = 5 \cdot 10^{-2}$ m et $\Delta\theta = \pm 3°$ (0,05 rad) l'expression (2.10) donne $|\Delta l_a| = 250$ μm. Si la largeur de la fente de sortie $s_2 \geqslant |\Delta l_a|$ toutes les particules quittant l'électrode A au point O avec une dispersion angulaire $\pm\Delta\theta$ seront réunies au point O' à l'arrière de la fente de sortie. Dans le cas d'une fente de largeur infiniment petite ($s_2 \to 0$) seules les particules possédant une énergie E_0 définie par l'expression (2.8) pourront la traverser. Pour une valeur finie de la largeur des fentes $s_1 = s_2 = s$, le miroir électrostatique plan peut être traversé par un groupe d'électrons dont la dispersion en énergie ΔE est proportionnelle à la largeur totale des fentes:

$$\Delta E = 2E_0 s/L_{max}. \tag{2.11}$$

La demi-largeur de cette dispersion détermine la résolution en énergie de l'analyseur (ou du monochromateur) [1]:

$$\Delta E_{1/2} = \Delta E_{min} = E_0 s/L_{max}. \tag{2.12}$$

La quantité

$$E_0/\Delta E_{min} = L_{max}/s \tag{2.13}$$

est appelée par convention *pouvoir de résolution de l'analyseur d'énergie*. Dans l'exemple que nous venons de considérer $E_0/\Delta E_{1/2} = 2 \cdot 10^2$. On peut améliorer le pouvoir de résolution par augmentation des dimensions linéaires de l'appareil ou par diminution de la largeur des fentes. Mais cette dernière voie conduit à une brusque diminution de la *force lumineuse* (ouverture relative) *de l'analyseur d'énergie*, c'est-à-dire à une réduction de la fraction du faisceau de particules primaire qui atteint le récepteur (par exemple un cylindre de Faraday) placé à l'aval de la fente de sortie.

Les champs électrostatiques plans et quasi plans sont largement utilisés dans divers dispositifs à vide. En particulier. le miroir électrostatique plan trouve des applications comme monochromateur de faisceaux d'électrons dans les expériences sur la détermination précise des potentiels d'ionisation des atomes de gaz au voisinage du seuil (v. § 6.5), ainsi que comme analyseurs d'énergie dans les expériences ayant pour but l'étude des pertes caractéristiques de l'énergie des électrons dans les solides (v. § 10.8).

§ 2.2. Mouvement d'une particule chargée dans un champ électrique cylindrique et invariable

Miroir électrostatique cylindrique. — Dans l'espace entre deux cylindres coaxiaux A et B le champ électrique varie comme l'inverse du rayon:

$$\mathscr{E}(r) = \frac{V_{ab}}{r \ln (r_b/r_a)} \frac{A_c}{r}, \tag{2.14}$$

[1] En effet, l'énergie moyenne étant E, pour que deux groupes de particules dont les énergies diffèrent l'une de l'autre par $\Delta E_{min} = \Delta E_{1/2}$ soient observées séparément, cette différence doit entraîner une variation de la distance de vol L_{max} supérieure à la largeur s de la fente.

où V_{ab} est la différence de potentiel entre les armatures du condensateur; r_a et r_b sont les rayons des cylindres intérieur et extérieur respectivement (fig. 2.2).

Dans un tel champ, des particules chargées issues du point O situé sur l'axe longitudinal du système décriront une certaine trajectoire curviligne plane et symétrique par rapport à son sommet. Par raison de symétrie axiale, tous les angles φ sont équivalents. Le

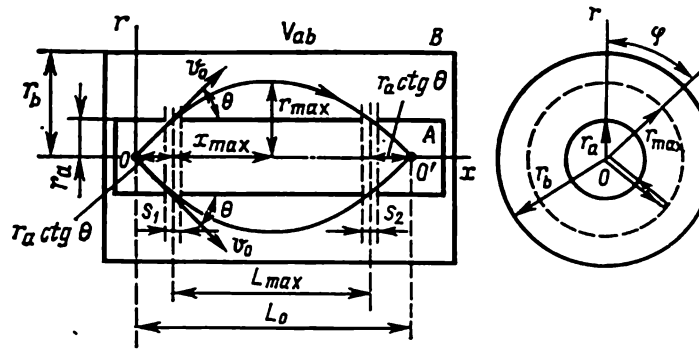


Fig. 2.2

champ considéré se caractérise donc par une focalisation précise suivant l'angle de divergence φ dans un plan perpendiculaire à l'axe de symétrie: des particules avec n'importe quel φ (dans l'intervalle de 0 à 2π) mais possédant une énergie déterminée E_0 et le même angle d'entrée θ dans le champ seront de nouveau focalisées sur l'axe x au point O' situé à la distance L_0 de la source O. De ce fait l'angle de divergence φ des particules peut être choisi égal à 2π (fente annulaire dans le cylindre intérieur A).

Pour l'espace entre les cylindres, les équations du mouvement d'une particule chargée sortant du point O situé sur l'axe du système sont de la forme

$$\begin{aligned} \ddot{r} &= e_i A_c / m_i r, \\ \ddot{x} &= 0. \end{aligned} \tag{2.15}$$

Ici, $A_c = V_{ab}/\ln(r_b/r_a)$ est la constante de l'analyseur cylindrique pour une différence de potentiel donnée entre les armatures.

L'intégrale de l'expression (2.15) prise dans l'intervalle de r_a à r_b exprime la loi de conservation de l'énergie lors du mouvement d'une particule chargée entre les cylindres A et B:

$$\frac{m_i \dot{r}^2}{2} - e_i A_c \ln \frac{r}{r_a} = \mathrm{C^{te}}. \tag{2.16}$$

En tenant compte que $\dot{x} = v_0 \cos\theta$ et en faisant disparaître le temps dans la relation (2.16), on obtient

$$\frac{dr}{dx} = \left(C + \frac{1}{q^2} \ln \frac{r}{r_a}\right)^1, \tag{2.17}$$

où $q = (E_0/e_l A_c)^{1/2} \cos\theta$.

Ayant déterminé la constante C à partir des conditions initiales

$$\left(\frac{dr}{dx}\right)_{t=0} = \operatorname{tg}\theta, \quad (r)_{t=0} = r_a, \quad (\dot{r})_{t=0} = v_0 \sin\theta, \tag{2.18}$$

on obtient au lieu de (2.17) l'équation suivante:

$$\frac{dr}{dx} = \left(\operatorname{tg}^2\theta + \frac{1}{q^2} \ln \frac{r}{r_a}\right)^{1/2}. \tag{2.19}$$

En annulant l'expression (2.19), on trouve les points de retour (d'inflexion) de la trajectoire de la particule:

$$r_{\max} = r_a \exp(p^2), \tag{2.20}$$

$$x_{\max} = 2r_a q \exp(p^2) \int_0^p \exp(-y^2)\, dy = 2r_a q e^{p^2} \Phi(p), \tag{2.21}$$

où $\Phi(p)$ s'exprime par l'intégrale de probabilité erf (p):

$$\begin{gathered} \Phi(p) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \operatorname{erf}(p), \\ p = (E_0/e_l A_c)^{1/2} \sin\theta. \end{gathered} \tag{2.22}$$

La distance entre la source O et son image O' peut s'écrire maintenant sous la forme

$$L(p) = 2x_{\max} + 2r_a \operatorname{ctg}\theta = 2r_a \operatorname{ctg}\theta\, [2pe^{p^2} \Phi(p) + 1]. \tag{2.23}$$

Le miroir électrostatique plan étudié au paragraphe précédent est le cas limite du miroir cylindrique. Pour $r_a \to \infty$ et $(r_b - r_a) =$ $=$ constante, les formules (2.20) à (2.23) se confondent avec des formules correspondantes établies pour le miroir plan. Un champ cylindrique devient quasi plan également lorsque $(r_b/r_a) \approx 1$ et donc $\ln(r_b/r_a) \approx (r_b/r_a) - 1$. Alors, la formule (2.14) se transforme en formule pour le champ plan $\mathscr{E} \approx V_{ab}/(r_b - r_a)$. La différence principale entre un champ cylindrique et un champ plan consiste en ce que dans le champ cylindrique il se produit une focalisation spatiale et ceci au deuxième ordre près suivant l'angle de divergence θ bien que chaque particule distincte se déplace suivant une courbe plane (toutes les trajectoires des particules se situent dans des plans passant par l'axe de symétrie de l'analyseur).

Pour démontrer ce qui vient d'être dit, développons la quantité $L(p)$ en série de Taylor suivant les petits paramètres $\Delta\theta$ et $\Delta\varepsilon = \Delta E/E_0$:

$$L(p) = L_0 + \frac{\partial L}{\partial \theta}\Delta\theta + \frac{\partial L}{\partial E_0}\Delta\varepsilon + \frac{1}{2!}\frac{\partial^2 L}{\partial \theta^2}(\Delta\theta)^2 + \frac{\partial^2 L}{\partial\theta\,\partial E_0}\Delta\theta\,\Delta\varepsilon + \ldots \quad (2.24)$$

En annulant le coefficient $\partial L/\partial\theta$ de $\Delta\theta$, on obtient la condition de focalisation de premier ordre

$$\operatorname{tg}^2\theta = \frac{2p^2 + 4p^3 e^{p^2}\Phi(p) - 1}{1 + 2pe^{p^2}\Phi(p)}, \quad (2.25)$$

qui est satisfaite pour $\theta = 42°20'$ et $p = 0{,}77$. La focalisation au deuxième ordre près est ici également assurée, c'est-à-dire que pour la valeur indiquée de l'angle θ le coefficient $\partial^2 L/\partial\theta^2$ de $(\Delta\theta)^2$ est lui aussi voisin de zéro. Pour d'autres valeurs de l'angle θ il n'existe qu'un foyer de premier ordre. La distance entre les points O et O' pour $\theta = 42°20'$ est égale à $L_0 = 6{,}12 r_a$ et la distance maximale entre les particules et l'axe $r_{max} = 1{,}81 r_a$, c'est-à-dire $r_{max} \approx 0{,}3 L_0$.

Le miroir électrostatique cylindrique avec un angle d'entrée $\theta \approx 42°20'$ est utilisé en spectroscopie électronique comme analyseur d'énergie à haute résolution et grande force optique.

La source de particules chargées peut ne pas coïncider avec l'axe des cylindres. Dans ce cas, à la différence de l'analyseur cylindrique étudié plus haut, les particules possèdent un moment non nul de la quantité de mouvement par rapport à l'axe du système. Deux cas suivants présentent le plus grand intérêt pratique. Dans le premier cas, le faisceau de particules, introduit au milieu de l'intervalle entre les cylindres sous un angle $\theta = 45°$ par rapport à leur axe, se déplace suivant une ligne hélicoïdale (spirale) autour du cylindre intérieur (fig. 2.3). En coordonnées cylindriques (x, r, φ) les équations de la spirale sont de la forme

$$r = r_0, \quad x = p_c\varphi, \quad (2.26)$$

où r_0 est le rayon de la spirale; p_s le pas diamétral de la spirale qui est égal au pas linéaire Δx_0 divisé par 2π.

Les calculs montrent qu'un faisceau légèrement divergent de particules chargées sortant du point O se trouve de nouveau focalisé sur la spirale en un certain point O' après avoir subi une rotation d'un angle $\Phi \approx 254°$ ($\pi\sqrt{2}$). La variation de la position du foyer le long de l'axe x (déplacement chromatique Δx) lorsque l'énergie des particules varie de ΔE est donnée par la formule

$$\Delta x = \pi\sqrt{2}\, r_{max}\Delta\varepsilon = L_{max}\Delta\varepsilon, \quad (2.27)$$

où $\Delta\varepsilon = \Delta E/E_0$.

La quantité $L_{max} = \pi \sqrt{2}\, r_{max} = 4{,}42 r_{max}$ exprime la projection de la trajectoire de la particule sur l'axe x (distance entre les fentes d'entrée et de sortie). L'analyseur de ce type proposé par Gabor

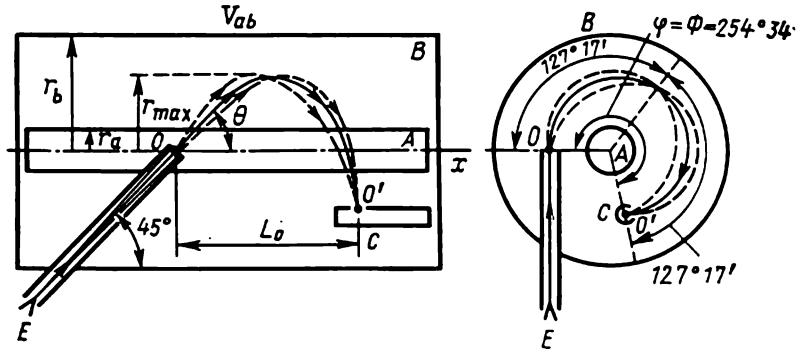


Fig. 2.3

peut être utilisé pour l'analyse des spectres d'énergie des particules chargées.

Analyseur d'énergie de Hughes-Rojanski. — Dans le second cas le faisceau de particules est introduit également au milieu entre les cylindres mais à angle droit θ par rapport à l'axe des cylindres (fig. 2.4). Alors, les trajectoires suivies par les particules sont voisines des arcs de cercle. La condition nécessaire pour qu'une particule chargée se déplace suivant un arc de cercle de rayon r est l'égalité de la force électrique à la force centrifuge :

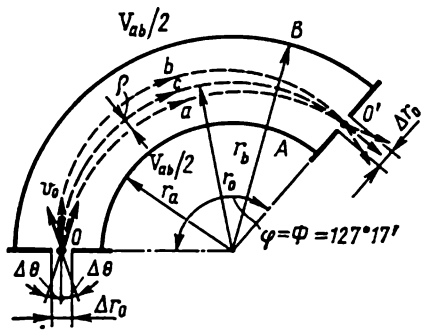


Fig. 2.4

$$m_i v_0 / r = e_i \mathscr{E}(r). \quad (2.28)$$

En coordonnées polaires, l'équation différentielle du mouvement d'une particule chargée s'écrit sous la forme suivante :

$$\ddot{r} - r\dot{\varphi}^2 = \frac{e_i}{m_i} \mathscr{E}(r) = \frac{e_i}{m_i} \frac{A_c}{r}. \quad (2.29)$$

En introduisant une nouvelle variable $u = r_0/r$, on peut mettre l'équation (2.29) sous la forme

$$\frac{d^2u}{d\varphi^2} + u = \frac{B^2}{u}, \quad (2.29a)$$

où $B^2 = e_i A_c / m_i v^2 = e_i A_c / m_i v_0^2 \cos^2 \Delta\theta$.

Pour $\varphi = 0$, les conditions initiales sont: $u = 1$ et $du/d\varphi = -\mathrm{tg}\,\Delta\theta$. L'équation (2.29a) peut se résoudre par la méthode des approximations successives ou par la méthode numérique sur ordinateur.

En première approximation, la trajectoire des particules dans le condensateur de Hughes-Rojanski s'exprime par

$$u = (1 - B)\cos\sqrt{2}\varphi \pm \frac{\mathrm{tg}\,(\Delta\theta)}{\sqrt{2}}\sin\sqrt{2}\varphi + B, \qquad (2.30)$$

c'est-à-dire diffère d'une trajectoire circulaire.

La condition de focalisation d'un faisceau légèrement divergent de particules chargées est la périodicité de la fonction $u(\varphi)$. Comme le montre la relation (2.30), la fonction $u(\varphi)$ sera périodique si

$$\mathrm{tg}\,|\Delta\theta|\,\frac{\sin\sqrt{2}\varphi}{\sqrt{2}} = 0. \qquad (2.31)$$

Puisque $\mathrm{tg}\,|\Delta\theta| \neq 0$, on tire de (2.31) pour l'angle de focalisation $\varphi = \Phi = \pi/\sqrt{2} = 127°17'$. Autrement dit, deux particules qui entrent avec la même vitesse initiale v_0 dans un condensateur cylindrique au point $u = 1$ sous des angles respectifs $+\Delta\theta$ et $-\Delta\theta$ par rapport à la trajectoire principale, se rencontrent de nouveau au point $u = r_0/r_1$ après avoir parcouru un secteur d'angle de 127°17'. Cet angle est deux fois plus petit que l'angle de focalisation dans le cas du mouvement des particules chargées suivant une trajectoire en spirale dans l'analyseur d'énergie de Gabor (v. fig. 2.3).

Pour $\varphi = \Phi$, l'expression (2.30) donne

$$u = 2B - 1. \qquad (2.32)$$

Compte tenu de la constante B on obtient

$$r_1 = r_0\left[2\left(\frac{eA_c}{2E_{01}}\right)^2 - 1\right]^{-1}, \qquad (2.33)$$

où $E_{01} = m_i v_{01}^2/2$.

Si $eA_c/2E_{01} = 1$, la particule se déplacera suivant un cercle de rayon r_0. Comme il en résulte de (2.33) une particule d'énergie $E_{02} = E_{01}(1 + \Delta\varepsilon)$, où $\Delta\varepsilon = (\Delta E/E_0) \ll 1$, arrive, après avoir subi une déviation de l'angle $\Phi = 127°17'$, en un point dont la coordonnée diffère de r_0 par la quantité

$$\Delta r = r_0\left[1 - \frac{1}{2\left(\frac{e_i A_c}{2E_{02}}\right)^{1/2} - 1}\right] \approx -r_0\Delta\varepsilon. \qquad (2.34)$$

Le signe moins signifie ici que l'écart par rapport à la condition (2.28) provoque un déplacement du point de sortie de la particule du condensateur vers l'axe de ce dernier quel que soit le signe de $\Delta\varepsilon$. La valeur de ce déplacement Δr est proportionnelle, comme le montre (2.34), à $\Delta\varepsilon$ et dépend du rayon r_0 de l'analyseur. Le facteur de pro-

portionnalité entre la valeur du déplacement Δr de l'image de la fente d'entrée et la variation relative $\Delta\varepsilon$ de l'énergie de la particule est appelé en optique électronique (corpusculaire) *dispersion d'énergie linéaire D_E de l'analyseur*:

$$D_E = \Delta r/\Delta\varepsilon. \tag{2.35}$$

Ainsi pour un analyseur d'énergie de Hughes-Rojanski on a $D_E = r_0$. Pour un miroir électrostatique plan $D_E = L_{max}$ (L_{max} étant la distance entre les fentes). Les calculs montrent que pour un miroir électrostatique cylindrique la dispersion linéaire $D = 0{,}91L_0$, L_0 étant la distance entre la source et le récepteur de particules (v. fig. 2.2).

En première approximation, le pouvoir de résolution de l'analyseur de Hughes-Rojanski a pour valeur

$$\Delta E_{min}/E_0 \approx \Delta r_0/r_0, \tag{2.36}$$

où Δr_0 est la largeur des fentes.

Si l'on obtient la solution de l'équation (2.29) à l'approximation du deuxième ordre, on peut calculer le coefficient d'aberration Δr_a lié à la dispersion de l'angle d'entrée $\pm\Delta\theta$ des particules par la relation

$$\Delta r_a = 4r_0\,(\Delta\theta)^2/3. \tag{2.37}$$

La quantité Δr_a caractérise la qualité de la focalisation d'un faisceau de particules divergent. Dans le cas d'une fente d'entrée rectangulaire ayant une largeur infiniment petite, la quantité Δr_a caractérise la largeur de la ligne d'image dans le plan focal. Par exemple, pour $r_0 = 5\cdot10^{-2}$ m et $\Delta\theta = 0{,}05$ rad ($\sim3°$), on a $\Delta r_a \approx 150$ µm. Pour que la force lumineuse de l'analyseur soit suffisamment grande, la largeur Δr_0 de la fente de sortie doit être au moins égale à Δr_a. Compte tenu du flou dû à l'aberration, le pouvoir de résolution de l'analyseur de Hughes-Rojanski s'exprime à l'approximation du deuxième ordre par

$$\frac{\Delta E_{min}}{E_0} = \frac{\Delta r_0}{r_0} + \frac{4}{3}(\Delta\theta)^2. \tag{2.38}$$

Si les largeurs (Δr_1 et Δr_2) des fentes d'entrée et de sortie sont différentes et les armatures du condensateur présentent un certain défaut de coaxialité que l'on peut caractériser par la quantité $\Delta d/\bar{d}$, l'expression du pouvoir de résolution prend la forme

$$\frac{\Delta E_{min}}{E_0} = \frac{\Delta r_1 + \Delta r_2}{r_0} + \frac{4}{3}(\Delta\theta)^2 + \frac{\Delta d}{\bar{d}}, \tag{2.39}$$

où $\bar{d}$ est la distance moyenne entre les armatures du condensateur ($\bar{d} = \overline{r_b - r_a}$).

La condition de focalisation d'un faisceau légèrement divergent de particules chargées dans un condensateur de Hughes-Rojanski peut s'obtenir d'une façon un peu différente.

La vitesse sectorielle $v_\sigma = r^2\dot{\varphi}/2$ de la particule chargée en mouvement sur une courbe plane étant constante, on a $\omega r^2 = \omega_0 r_0^2$. Dans ce cas l'équation du mouvement (2.29) peut s'écrire sous la forme de l'équation d'un oscillateur harmonique:

$$\ddot{\rho} + 2\omega_0^2\rho = 0, \tag{2.40}$$

où $\rho = r - r_0$: $\omega = \dot{\varphi}$ est la fréquence angulaire de révolution de la particule autour de l'électrode A.

Ceci signifie qu'au premier degré de la petite quantité ρ près sa variation en fonction de l'angle φ suit une loi sinusoïdale $\rho \sim \sim \sin(\omega_0 t + \varphi)$ de période

$$T_\rho = \frac{\pi\sqrt{2}}{\omega_0}. \tag{2.41}$$

Au passage de la particule entre les foyers O et O' correspond la moitié de cette période. Dans ces conditions, lorsque la particule tourne autour de l'axe, l'angle de phase φ varie de 0 à $\Phi = \omega_0 T_\rho/2 = = \pi/\sqrt{2} = 127°17'$. Dans l'analyseur de Gabor où la particule suit une courbe spatiale, l'équation du mouvement en coordonnées spirales peut se présenter également par l'équation de l'oscillateur harmonique. Dans ce cas, sa solution est périodique de même période T_ρ que dans le condensateur de Hughes-Rojanski et l'angle de phase correspondant à la focalisation des particules est égal à $\Phi = \omega_0 T_\rho = = 254°34'$.

Le champ électrique dans un analyseur cylindrique ayant une symétrie radiale:

$$\mathscr{E} = -dV/dr, \tag{2.42}$$

on a d'après (2.28)

$$dr/r = -dV/2V_0, \tag{2.43}$$

où $|e_i|\, V_0 = m_i v_0^2/2$.

L'intégration de (2.43) donne

$$V_f = 2V_0 \ln(r_b/r_a). \tag{2.44}$$

Ici, $V_f = V_a - V_b$ est la différence de potentiel correspondant à la focalisation des particules.

Ainsi en faisant varier la valeur de V_f, on peut focaliser sur la fente de sortie des particules chargées d'énergie déterminée $E_0 = = e_i V_0$ [cf. l'expression (2.44) et la formule (2.9)]. Les champs de bord concentrés près des fentes d'entrée et de sortie peuvent déformer la trajectoire de la particule dans le condensateur cylindrique si l'on ne prend pas de mesures appropriées. En particulier, il est nécessaire que la trajectoire centrale OcO' se situe sur la surface cylindrique équipotentielle correspondant au potentiel nul. A cet effet, il suffit

de porter les électrodes A et B à des potentiels égaux respectivement à $\pm V_f/2$ et de mettre à la terre les fentes d'entrée et de sortie.

L'analyseur d'énergie de Hughes-Rojanski est largement utilisé pour l'étude de la répartition énergétique des faisceaux de particules chargées non relativistes. Dans un des premiers appareils destinés à la séparation des particules suivant leur masse, à savoir dans le spectromètre de masse de Bainbridge-Jordan à focalisation (1936), l'analyseur à 127 degrés a été utilisé comme élément dispersif en combinaison avec un champ magnétique sectoriel, pour obtenir un pouvoir de résolution élevé $m_i/\Delta m_{\min}$ et une forte dispersion linéaire $\Delta l/(\Delta A/A)$ (Δl étant la distance entre les positions des foyers des particules de poids atomiques A et $A + \Delta A$).

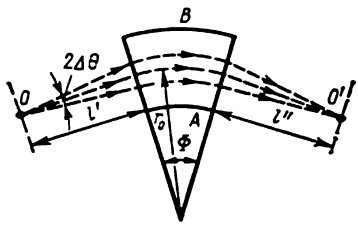


Fig. 2.5

Il faut également avoir en vue que non seulement un analyseur cylindrique de $\Phi = 127°17'$ jouit des propriétés de focalisation et de dispersion mais aussi un analyseur sectoriel de toute valeur de Φ si l'on réalise la relation suivante qui relie le rayon de la trajectoire de la particule r_0 aux distances l' et l'' de la source O à l'entrée de l'analyseur et de la sortie de l'analyseur à l'image O' :

$$(l' - g)(l'' - g) = r_0^2/2 \sin^2 \sqrt{2}\Phi, \tag{2.45}$$

où $g = r_0 \operatorname{ctg} \sqrt{2}\Phi/\sqrt{2}$.

Un tel système est analogue à une lentille optique de distance focale $f = r_0/\sqrt{2} \sin \sqrt{2}\Phi$ combinée avec un prisme dont l'angle de réfraction est égal à $\Phi/\sqrt{2}$ (fig. 2.5). La quantité g est la distance entre le foyer de la lentille équivalente et la frontière du champ sectoriel. Un champ électrostatique sectoriel de $\Phi < 127°$ (on choisit généralement les valeurs de $\Phi = 90°$ ou $60°$) est souvent utilisé dans les sélecteurs de faisceaux de particules chargées tant pour la monochromatisation de ces faisceaux que pour l'analyse de leurs spectres d'énergie. Pourtant la force lumineuse de tels appareils est faible parce qu'ils ne peuvent focaliser que des particules se déplaçant dans un seul plan.

§ 2.3. Mouvement d'une particule chargée dans un champ électrique sphérique et invariable

Déflecteur sphérique. — Considérons les conditions de mouvement de particules chargées dans le champ d'un condensateur sphérique. L'intensité de champ varie dans ce cas comme l'inverse du carré du rayon :

$$\mathcal{E}(r) = \frac{r_a r_b V_{ab}}{r^2 (r_b - r_a)} = \frac{A_s}{r^2}, \tag{2.46}$$

où r_a et r_b sont les rayons des sphères intérieure et extérieure respectivement ; V_{ab} est la différence de potentiel appliquée entre ces électrodes. Pour $r_a \ll r_b$ la formule (2.46) prend la forme

$$\mathscr{E}(r) = r_a V_{ab}/r^2. \qquad (2.47)$$

Au voisinage de la sphère intérieure, c'est-à-dire pour $r \approx r_a$, le champ est proportionnel au rayon de cette sphère :

$$\mathscr{E}(r_a) \approx V_{ab}/r_a. \qquad (2.48)$$

Pour $r_b \approx r_a$ l'expression (2.46) se transforme en formule pour un analyseur plan : $\mathscr{E} \approx V_{ab}/(r_b - r_a)$.

Les trajectoires des particules chargées qui entrent dans le champ sphérique sous des angles voisins de l'angle droit par rapport aux lignes de force du champ et possèdent une énergie correspondante seront des cercles qui se rencontrent de nouveau approximativement en un seul point O', situé sur l'axe du système, après la déviation des particules de 180° (fig. 2.6). En coordonnées polaires, l'équation du mouvement d'une particule chargée s'écrit dans ce cas sous la forme

$$\ddot{r} - r\dot{\varphi} = \frac{e_i}{m_i}\mathscr{E}(r) = \frac{e_i}{m_i}\frac{A_s}{r^2}, \qquad (2.49)$$

$$\frac{d}{dt}(m_i r^2 \dot{\varphi}) = 0. \qquad (2.50)$$

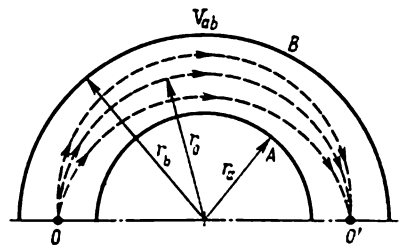


Fig. 2.6

Les lois de conservation de l'énergie et du moment de la quantité de mouvement s'obtiennent par intégration des équations (2.49) et (2.50) dans l'intervalle de r_a à r :

$$\frac{m_i}{2}(\dot{r}^2 + r^2\dot{\varphi}) = \frac{m_i v_0^2}{2} + e_i A_s\left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_a}\right), \qquad (2.51)$$

$$m_i r^2 \dot{\varphi} = P = \mathrm{C^{te}}. \qquad (2.52)$$

En effectuant dans (2.49) la substitution $u = r^{-1}$, on obtient l'équation du mouvement sous la forme

$$d^2u/d\varphi^2 + u = C_s^2/\mathrm{k}^2, \qquad (2.53)$$

où $C_s^2 = e_i A_s/m_i = r_0 v_0^2$, $\mathrm{k} = P/m_i = r^2\dot{\varphi} = rv = \mathrm{C^{te}}$.

A la différence de l'équation (2.29) obtenue pour le champ cylindrique, l'équation (2.52) est facile à intégrer. Son intégration donne

$$u = B\cos\varphi + D\sin\varphi + C_s^2/\mathrm{k}^2, \qquad (2.54)$$

où B et D sont des constantes qui se déterminent par les conditions aux limites.

Examinons à titre d'exemple un champ sphérique d'angle sectoriel $\Phi < 180°$ (fig. 2.7). La source O' et le récepteur O'' de particules sont placés dans des régions I et II où le champ ne s'exerce pas.

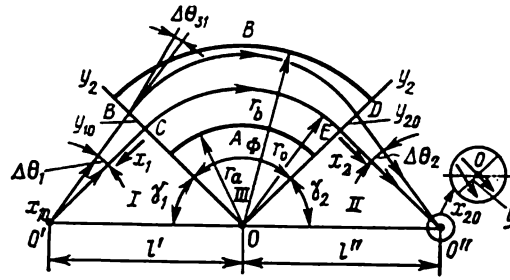


Fig. 2.7

Considérons une particule chargée qui entre avec une vitesse v_0 dans ce champ sphérique sous un angle droit par rapport à ses lignes de force. La condition de mouvement de la particule suivant une trajectoire circulaire est l'égalité des forces centrifuge et électrique auxquelles elle est soumise:

$$\frac{m_i v_0^2}{r}\left(1-\frac{\Delta r}{r}\right) \quad e_i \mathscr{E}(r). \tag{2.55}$$

Ici, $\Delta r = r - r_0$; $r_0 = (r_a + r_b)/2$ est le rayon moyen des plaques de déviation.

En introduisant (2.46) dans (2.55), on obtient l'expression pour le potentiel de focalisation

$$V_f = V_0\,(r_b/r_a - r_a/r_b). \tag{2.56}$$

Les potentiels à appliquer aux plaques A et B ont pour valeurs

$$V_a = 2V_0\,(1 - r_0/r_a), \tag{2.57}$$

$$V_b = 2V_0\,(1 - r_0/r_b). \tag{2.57a}$$

La trajectoire $O'CEO''$ sera dite principale (normale). Cherchons maintenant l'équation de la trajectoire $O'BDO''$ suivie par une particule qui vole de la région I dans la région III sous un petit angle $\Delta\theta_1$ par rapport à la trajectoire principale. Pour $\Delta\theta_1 \to 0$, l'équation de la trajectoire de la particule dans le région I est celle d'une droite:

$$y_1 = (x_{10} - x_1)\,\Delta\theta_1 \tag{2.58}$$

où x_1 et y_1 sont les coordonnées cartésiennes dont l'origine est au point C $(r = r_0)$; x_{10} est l'abscisse de la source de particules (point O').

La vitesse des particules dans la région I a pour valeur

$$v_1 = v_0\,(1 + \beta) \tag{2.59}$$

où $\beta = (\Delta v/v_0) \ll 1$ caractérise la dispersion des vitesses des particules.

Dans la région *III*, la vitesse des particules varie et peut devenir égale, aux termes du premier ordre de petitesse près, à

$$v_{31} = v_0 (1 + \beta - y_{10}/r_0). \qquad (2.60)$$

L'angle $\Delta\theta_{31}$ de déviation de la trajectoire de la particule sur la frontière entre les régions *I* et *III* est une quantité du second ordre de petitesse, si bien qu'en première approximation elle peut être négligée. Si l'on néglige les autres quantités du deuxième ordre de petitesse, la loi de conservation du moment de la quantité de mouvement donne

$$r^2\dot{\varphi} = rv = r_0 (1 + y_{10}/r_0) v_{31} \approx r_0 v_0 (1 + \beta). \qquad (2.61)$$

En introduisant une nouvelle variable

$$\rho = (r_0 u)^{-1} - 1 = (r/r_0) - 1 \qquad (2.62)$$

et en tenant compte du fait que dans l'équation (2.53) $(C_s/k)^2 = (r_0 v_0)^2/(rv)^2$, la trajectoire de la particule dans la région *III* peut s'exprimer à l'approximation adoptée par la formule

$$\rho (\varphi) = 2\beta - r_0 (B \cos \varphi + D \sin \varphi). \qquad (2.63)$$

En utilisant les conditions aux limites pour $\varphi = 0$ et en déterminant les constantes B et D, on obtient

$$\rho (\varphi) = 2\beta + \Delta\theta_1 \sin \varphi + [(\Delta\theta_1 x_{10}/r_0) - 2\beta] \cos \varphi. \qquad (2.64)$$

La valeur de la coordonnée pour laquelle la particule passe de la région *III* dans la région *II* est égale à

$$y_{20} = r_0 \rho (\Phi) = r_0 \{\Delta\theta_1 \sin \Phi + [(\Delta\theta_1 x_{10}/r_0) - 2\beta] \cos \Phi\}. \qquad (2.65)$$

L'angle $\Delta\theta_2$ de convergence du faisceau dans la région *II* peut se déterminer en dérivant l'expression (2.64) par rapport à $d\varphi$ et en y posant $\varphi = \Phi$:

$$\Delta\theta_2 = -d\rho/d\varphi = \Delta\theta_1 \cos \Phi + [(\Delta\theta_1 x_{10}/r_0) - 2\beta] \sin \Phi. \qquad (2.66)$$

L'équation de la trajectoire de la particule dans la région *II* est de la forme

$$\begin{aligned} y_2 = y_{20} - \Delta\theta_2 x_2 = \\ = r_0 \{\Delta\theta_1 \sin \Phi + [(\Delta\theta_1 x_{10}/r_0) - 2\beta] \cos \Phi + 2\beta\} + \\ + x_2 \{\Delta\theta_1 \cos \Phi - [(\Delta\theta_1 x_{10}/r_0) - 2\beta] \sin \Phi. \end{aligned} \qquad (2.67)$$

La condition de focalisation du faisceau légèrement divergent de particules au point O'' de coordonnées $x_2 = x_{20}$ et $y_2 = 0$ est l'indépendance de y_2 vis-à-vis de $\Delta\theta_1$. On en tire

$$r_0 (x_{10} + x_{20}) = (x_{10} x_{20} - r_0^2) \operatorname{tg} \Phi. \qquad (2.68)$$

Comme le montre la fig. 2.7,

$$x_{10}/r_0 = \operatorname{tg} \gamma_1; \quad x_{20}/r_0 = \operatorname{tg} \gamma_2. \qquad (2.69)$$

Compte tenu de (2.69), l'équation (2.68) peut se mettre sous la forme

$$(\operatorname{tg}\gamma_1 + \operatorname{tg}\gamma_2)/(1 - \operatorname{tg}\gamma_1 \operatorname{tg}\gamma_2) = -\operatorname{tg}\Phi. \qquad (2.70)$$

Ceci n'est possible qu'à la condition que

$$\gamma_1 + \Phi + \gamma_2 = \pi, \qquad (2.71)$$

qui permet de déterminer la position des points conjugués O', O et O'' dans le cas d'un champ sphérique sectoriel. Comme il résulte de (2.71), dans le déflecteur sphérique la source de particules O', le centre des sphères O et l'image O'' doivent, à la différence du champ cylindrique (v. fig. 2.5), se situer sur une même droite. Une autre différence est la possibilité de focalisation spatiale des particules: dans un champ à symétrie sphérique, la condition de focalisation (2.71) est réalisée pour des particules se déplaçant dans tout plan passant par la droite $O'OO''$ et non seulement dans un plan unique perpendiculaire à la génératrice du cylindre. Ceci conditionne une grande force lumineuse de l'analyseur d'énergie sphérique.

Calculons pour un analyseur d'énergie sphérique la valeur de la dispersion linéaire d'énergie. L'écart des particules de vitesse $v_1 = v_0(1 + \beta)$ par rapport au point O'' qui constitue le foyer pour des particules de vitesse v_0 est donné par l'expression (2.67) compte tenu de la condition de focalisation (2.68):

$$y_2 = 2\beta r_0 [1 - \cos\Phi + (x_{20}/r_0)\sin\Phi]. \qquad (2.72)$$

En tenant compte de (2.69) et (2.71), on peut écrire l'expression (2.72) sous la forme suivante:

$$y_2 = 2\beta r_0 (1 + \cos\gamma_1/\cos\gamma_2), \qquad (2.73)$$

ou encore

$$y_2 = 2\beta r_0 (1 + l''/l'), \qquad (2.73a)$$

où l' et l'' sont les distances du centre O des sphères à la source de particules O' et à l'image O'' respectivement. En tenant compte de ce que $\beta = \Delta v/v_0 = \Delta\varepsilon/2 = \Delta E/2E_0$, on obtient

$$D_E = y_2/\Delta\varepsilon = r_0 [1 + l''/l']. \qquad (2.74)$$

Pour $l' = l''$ la dispersion d'énergie $D_E = 2r_0$. Pour obtenir l'expression pour la *dispersion linéaire réduite*

$$\delta_E = D_E/|\Delta l_a|, \qquad (2.75)$$

il est nécessaire de calculer les aberrations Δl_a à $(\Delta\theta)^2$ près. Alors l'élargissement dû à l'aberration a pour expression

$$\Delta l_a = -r_0 (\Delta\theta_1)^2 [l''/l' + (l'/l'')^2]. \qquad (2.76)$$

Le signe moins signifie que les particules sortant sous des angles $\pm\Delta\theta$ par rapport à la trajectoire principale se trouvent déplacées dans la région du foyer O'' vers les valeurs négatives de y_2, c'est-à-dire qu'elles passent en dessous du point O'' (v. fig. 2.7). En introduisant (2.74) et (2.76) dans (2.75), on obtient l'expression pour la dispersion linéaire réduite (pouvoir de résolution R) d'un analyseur d'énergie à source ponctuelle [1]:

$$R \equiv \delta_E = (1 + l''/l')/(\Delta\theta)^2 [l''/l' + (l'/l'')^2]. \qquad (2.77)$$

Lorsque la source et le récepteur de particules sont placés symétriquement ($l' = l''$), la dispersion linéaire réduite $\delta_E = (\Delta\theta)^{-2}$, alors que pour $l' = l''/2$ elle est $\delta_E = 4/3\ (\Delta\theta)^2$. Ainsi, la dispersion spécifique d'un analyseur d'énergie sphérique est plus grande que celle d'un condensateur de Hughes-Rojanski ($\delta_E = 3/4\ (\Delta\theta)^2$) et d'un miroir électrostatique plan ($\delta_E = 1/2\ (\Delta\theta)^2$). Possédant une grande force lumineuse, l'analyseur d'énergie sphérique trouve de nombreuses applications en spectroscopie électronique et comme monochromateur de faisceaux de particules chargées, présentant une forte transparence.

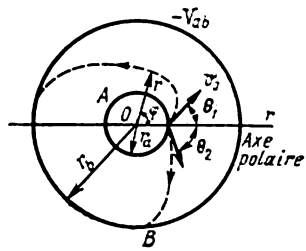


Fig. 2.8

Analyseur d'énergie sphérique à champ retardateur. — Le champ électrique produit entre deux sphères concentriques est utilisé pour l'analyse de particules chargées suivant leurs énergies totales dans le condensateur de Loukirski (fig. 2.8). La source de particules (émetteur) est constituée dans ce cas par la totalité (ou une partie) de la surface de la sphère intérieure. Le condensateur de Loukirski représente un analyseur à champ retardateur, simple et universel, dans lequel les particules chargées d'énergie déterminée $E_0 = m_i v_0^2/2$ soit franchissent la barrière de potentiel $e_i V_{ab}$ (pour $E_0 > |e_i V_{ab}|$) et atteignent la surface de la sphère extérieure, qui constitue le collecteur de particules, soit se réfléchissent sur cette barrière (avec $E_0 < |e_i V_{ab}|$) pour retomber sur la surface de la source. Le problème du mouvement d'une particule chargée émise par la sphère intérieure dans le condensateur sphérique se ramène à la résolution du problème de Kepler sur le mouvement d'une particule dans un

[1] Si les dimensions de la source de particules n'excèdent pas $r_0 (\Delta\theta)^2$, l'élargissement de la ligne d image sera du même ordre que l'élargissement d'aberration $|\Delta l_a|$. Une concentricité imparfaite des sphères peut constituer une autre source d'élargissement.

champ coulombien à symétrie sphérique. On sait que les orbites des particules dans le champ de la force centrale sont des courbes du second ordre (des coniques: l'ellipse, la circonférence, l'hyperbole, la parabole, deux droites) situées dans des plans passant par le centre des forces.

A l'instant initial où la particule entre dans le champ ($t = 0$) ses coordonnées sont celles du point d'intersection de l'axe polaire avec la surface de la sphère intérieure : $r_0 = r_a$, $\varphi_0 = 0$. A cet instant, les composantes de la vitesse de la particule ont pour valeurs

$$\dot{r}_0 = v_0 \cos \theta, \tag{2.78}$$

$$\dot{\varphi}_0 = (v_0 \sin \theta)/r_a. \tag{2.79}$$

En coordonnées polaires, les coniques se décrivent par l'équation

$$r = q/(1 + e \cos \varphi), \tag{2.80}$$

où q est le paramètre de la courbe, e, l'excentricité de la courbe dont le pôle se situe au foyer et l'axe polaire est dirigé du foyer vers le sommet le plus proche.

Dans le cas du mouvement d'une particule chargée dans un champ coulombien d'un condensateur sphérique on a

$$r = q/[1 + Cq \cos (\varphi - \varphi_0)], \tag{2.81}$$

où C et φ_0 sont des constantes telles que $Cq = e$, et le paramètre de la courbe a pour expression

$$q = P^2 (r_b - r_a)/e_i m_i r_a r_b V_{ab} = P^2/e_i m_i A_s. \tag{2.82}$$

Si l'angle azimutal φ est compté à partir de la position dans laquelle le rayon vecteur $\mathbf{r}$ a la valeur minimale, la constante $\varphi_0 = 0$. Quant à la constante C, elle peut se déterminer par les conditions initiales (2.78), (2.79) et les conditions aux limites

$$C = \frac{m_i}{P}\left[v_0^2 - \frac{2e_i A_s}{m_i r_a} + \left(\frac{e_i A_s}{P}\right)^2\right]^{1/2} \tag{2.83}$$

Ainsi l'excentricité de la trajectoire de la particule dans le condensateur sphérique de Loukirski s'exprime par

$$e = \left[1 + \frac{P^2 v_0^2}{e_i^2 A_s^2}\left(1 - \frac{2e_i A_s}{m_i r_a v_0^2}\right)\right]^{1/2} \tag{2.84}$$

Les dimensions du condensateur sphérique et l'intensité du champ retardateur peuvent se caractériser commodément par des paramètres adimensionnés :

$$\rho = (r_b - r_a)/r_b, \quad \varepsilon = 2e_i V_{ab}/m_i v_0^2 = e_i V_{ab}/E_0.$$

Compte tenu des désignations et des formules (2.52), (2.79), l'expression (2.84) de l'excentricité se met sous la forme suivante :

$$e = \left[1 + \frac{4\rho^2}{\varepsilon^2}\left(1 - \frac{\varepsilon}{\rho}\right)\sin^2 \theta\right]^{1/2} \tag{2.85}$$

Comme le montre cette expression, pour $\rho > \varepsilon$, l'excentricité $e > 1$ et la trajectoire de la particule chargée est une *hyperbole*. Pour $\rho = \varepsilon$, l'excentricité $e = 1$ et la trajectoire de la particule est une *parabole*. Dans le cas de $\rho < \varepsilon$, on a $e < 1$ et la trajectoire de la particule est une *ellipse*. Si $\rho \neq \varepsilon$ mais la particule se déplace exactement suivant l'axe polaire ($\theta = 0$), on a $P = 0$ et $C = 1$. La trajectoire de la particule est dans ce cas une droite ou une paire de droites (un conique dit décomposé). Si sa trajectoire est une hyperbole ou une parabole, la particule tombe sur la sphère extérieure (collecteur) quelle que soit la valeur de son angle de sortie θ parce qu'en principe toutes ses orbites coupent le collecteur B. Lorsque la particule suit une ellipse, la valeur du rayon vecteur mené à l'aphélie r_{aph} sera dépendante de l'angle θ. Comme il résulte de (2.81), pour $\varphi = \pi$, la distance à l'aphélie a pour expression

$$r_{\text{aph}} = q/(1 - e) = \varepsilon r_a (1 + e)/2 (\varepsilon - \rho). \tag{2.86}$$

En vertu de (2.85) la valeur de e décroît lorsque l'angle θ croît de 0 à $\pi/2$. Dans ce cas le rayon vecteur r_{aph} décroît lui aussi. Pour $\theta = \pi/2$ on a

$$e = (2\rho/\varepsilon) - 1, \tag{2.87}$$

et la distance à l'aphélie est minimale:

$$(r_{\text{aph}})_{\min} = r_b (\rho - \rho^2)/(\varepsilon - \rho). \tag{2.88}$$

Les particules atteignent la sphère extérieure si $(r_{\text{aph}})_{\min} \geqslant r_b$. Ceci n'est possible que si $\varepsilon \leqslant (2\rho - \rho^2)$. De plus, en vertu de la loi de conservation de l'énergie, aucune particule n'atteindra le collecteur si le potentiel retardateur est tel que $\varepsilon \geqslant 1$ (c'est-à-dire que $| e_i V_{ab} | \geqslant E_0 = m_i v_0^2/2$). L'intervalle d'énergie ΔE dans lequel le courant de collecteur produit par un faisceau de particules monochromatiques d'énergie initiale E_0 décroît de sa valeur maximale $i_{\max}$ à zéro, correspond à l'intervalle de variation de ε suivant:

$$1 \geqslant \varepsilon \geqslant (2\rho - \rho^2). \tag{2.89}$$

Par exemple, pour $(r_b/r_a) = 10$, on a $\rho = (r_b - r_a)/r_b = 0{,}9$ et la condition (2.89) prend la forme

$$1 \leqslant \varepsilon \leqslant 0{,}99. \tag{2.90}$$

Ceci signifie que pour une hauteur de la barrière de potentiel égale à $| e_i V_{ab} | = 0{,}99\, E_0$ toutes les particules atteindront le collecteur, alors que pour $| e_i V_{ab} | = E_0$ aucune particule ne tombera sur la sphère extérieure.

En introduisant dans (2.86) la valeur de e donnée par (2.85), on peut déterminer la valeur limite de l'angle de sortie $\theta_{\lim}$ pour laquelle $r_{\text{aph}} = r_b$:

$$\sin^2 \theta_{\lim} = (1 - \varepsilon)/(1 - \rho)^2. \tag{2.91}$$

Toutes les particules sortant sous un angle $\theta < \theta_{lim}$ atteindront le collecteur B, alors que les particules dont $\theta > \theta_{lim}$ retomberont sur la sphère A. Supposons que la sphère A émette un faisceau de particules monochromatiques d'énergie E_0 uniformément réparties suivant les angles θ. Alors, dans le plan de la figure (comme dans tout plan passant par le centre des sphères), le courant dans l'intervalle de θ à $\theta + d\theta$ aura pour valeur

$$di_a = i_0 \sin\theta \, d\theta, \tag{2.92}$$

où i_0 est le courant total de particules passant dans le plan considéré.

La sphère extérieure B sera parcourue par un courant ayant pour expression

$$i_b = i_0 \int_0^{\theta_{lim}} \sin\theta \, d\theta = i_0 (1 - \cos\theta_{lim}). \tag{2.93}$$

En y portant la valeur de θ_{lim} tirée de (2.91), on obtient la variation du courant de collecteur en fonction de la tension de retard appliquée au collecteur (une *courbe* dite *de retard*):

$$i_b(\varepsilon)/i_0 = 1 - [1 - (r_b/r_a)^2 (1 - \varepsilon)]^{1/2}. \tag{2.94}$$

Cette expression n'est valable que dans l'intervalle de variation de ε fini par l'inégalité (2.90). Les courbes $i_b(\varepsilon)$ construites pour différentes valeurs de r_b/r_a (courbes: *1* pour ∞; *2* pour 10; *3* pour 5; *4* pour 3; *5* pour 2) sont représentées sur la fig. 2.9.

L'expression donnant le pouvoir de résolution relatif du condensateur sphérique de Loukirski peut s'écrire sous la forme

$$\frac{\Delta E_{min}}{E_0} = \frac{E_0 - |e_i V^*_{ab}|}{E_0} = 1 - \varepsilon^*, \tag{2.95}$$

où V^*_{ab} est le potentiel de retard du collecteur pour lequel le rapport $i_b(\varepsilon)/i_0$ devient inférieur à l'unité.

Il résulte de (2.91) que

$$1 - \varepsilon^* = (1 - \rho)^2 \sin^2\theta_{lim}. \tag{2.96}$$

Puisque par définition $(1 - \rho) = r_a/r_b$, on a

$$\frac{\Delta E_{min}}{E_0} = \left(\frac{r_a}{r_b}\right)^2 \sin^2\theta_{lim}. \tag{2.97}$$

Si la valeur du rapport r_a/r_b est suffisamment petite, la quantité ΔE_{min} peut être rendue aussi petite que l'on veut même avec $\theta_{lim} \to 90°$. Dans le cas d'un condensateur sphérique on cherche généralement à obtenir un rapport $(r_a/r_b) \leqslant 1/10$. Si $(r_a/r_b) \approx 1$, c'est-à-dire

si $\Delta E_{min} \approx E_0 \sin^2 \theta_{lim}$, un haut pouvoir de résolution ($\Delta E_{min} \ll \ll E_0$) ne peut être obtenu que pour des particules qui entrent dans la région du champ retardateur le long de l'axe polaire (pour $\theta_{lim} \to \to 0$). L'axe polaire d'un condensateur sphérique pouvant être mené par tout rayon, le condensateur de $(r_a/r_b) \approx 1$ peut être utilisé pour l'analyse d'un faisceau de particules radialement divergentes.

Cette circonstance est mise à profit dans un analyseur d'énergie dit quasi sphérique à champ retardateur localisé entre deux grilles semi-sphériques G_1 et G_2 dont la première est directement reliée à l'électrode A (fig. 2.10). Pour introduire le faisceau primaire dans l'analyseur, on utilise le plus souvent un tube collimateur TC. Il est évident que les particules qui ont subi la diffusion d'un angle

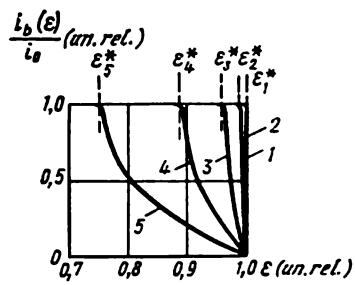


Fig. 2.9

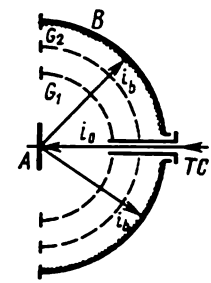


Fig. 2.10

voisin de 180° reviendront dans le tube collimateur et ne seront pas analysées. Aussi, l'angle solide sous lequel l'entrée du collimateur est vue du centre de la sphère doit-il être aussi petit que possible. La grille G_2 joue dans l'analyseur d'énergie quasi sphérique le rôle de la grille d'arrêt qui supprime l'émission d'électrons secondaires par le collecteur (par la surface de la sphère B). A cet effet, l'électrode B est portée à un potentiel de plusieurs dizaines de volts par rapport à la grille G_2. La « pénétration » du champ électrique à travers les grilles ainsi que la micro-optique du champ électrique non uniforme localisé au voisinage des mailles de grilles constituent les sources de distorsion des spectres d'énergie à étudier. Pour pouvoir calculer le pouvoir de résolution d'un analyseur d'énergie à grilles il est nécessaire de connaître l'angle maximal de diffusion des particules chargées par le champ proche des grilles. Cet angle dépend de la vitesse des particules, du pas des grilles et de l'intensité du champ de part et d'autre des grilles.

La surface intérieure de l'électrode sphérique métallique B peut être recouverte d'une mince couche de substance luminescente. Dans ce cas on peut observer sur l'écran les figures de *diffraction des électrons lents* ayant subi une réflexion élastique sur la cible monocristalline A (v. § 7.1 et § 10.8).

§ 2.4. Mouvement d'une particule chargée dans un champ électrique variable

Dérivation électrique de courbes de retard. — Si l'intervalle retardateur entre les électrodes A et B (ou entre les grilles G_1 et G_2 de la fig. 2.10) est soumis en plus de la tension continue $V_{ab} = V^0_{ab}$ à une tension sinusoïdale ΔV_{ab} de petite amplitude ΔV_m:

$$\Delta V_{ab} = \Delta V_m \sin \omega t, \quad (2.98)$$

le courant i_b circulant dans le circuit du collecteur B (ou dans le circuit commun aux électrodes B et G_2) comportera en plus de la composante continue i_{b0} une composante alternative Δi_b (fig. 2.11). Développons la fonction $i_b\,(V^0_{ab} + \Delta V_{ab})$ en série de Taylor suivant les puissances de la petite quantité ΔV_{ab} au voisinage du point O, c'est-à-dire pour $V_{ab} = V^0_{ab}$, il vient:

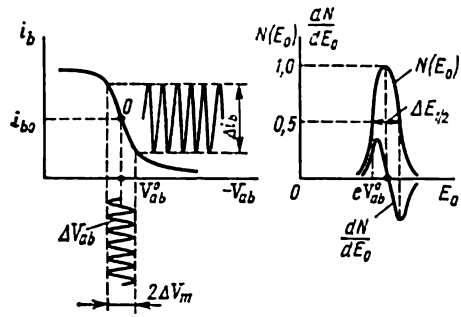


Fig. 2.11

$$i_b(V_{ab}) = i_{b0}(V^0_{ab}) + \Delta V_m (di_b/dV_{ab})_{V^0_{ab}} \sin \omega t +$$
$$+ (\Delta V_m^2/4)(d^2 i_b/dV^2_{ab})_{V^0_{ab}} (1 - \cos 2\omega t) +$$
$$+ (\Delta V_m^3/24)(d^3 i_b/dV^3_{ab})_{V^0_{ab}} (3 \sin \omega t - \sin 3\omega t) = \ldots \quad (2.99)$$

En réunissant les coefficients des harmoniques de la fréquence ω figurant dans (2.99) on obtient

$$i_b(V_{ab}) = [i_b(V_{ab}) + (\Delta V_m^2/4)\, i_b''(V_{ab}) + (\Delta V_m^4/64)\, i_b^{IV}(V_{ab}) +$$
$$+ (\Delta V_m^6/2304)\, i_b^{VI}(V_{ab}) + \ldots]_{V^0_{ab}} + [\Delta V_m i_b'(V_{ab}) +$$
$$+ (\Delta V_m^3/8)\, i_b'''(V_{ab}) + (\Delta V_m^5/192)\, i_b^{V}(V_{ab}) + \ldots] \sin \omega t -$$
$$- [(\Delta V_m^2/4)\, i_b''(V_{ab}) + (\Delta V_m^4/48)\, i_b^{IV}(V_{ab}) +$$
$$+ (\Delta V_m^6/1536)\, i_b^{VI}(V_{ab}) + \ldots]_{V^0_{ab}} \sin 2\omega t + \ldots \quad (2.100)$$

On voit qu'en donnant à l'amplitude de la tension électrique de modulation ΔV_m une valeur suffisamment petite, on peut extraire (au moyen d'un détecteur synchrone, par exemple) du courant alternatif $i_b\,(V_{ab})$ circulant dans le circuit de collecteur, des signaux proportionnels à la dérivée première ou seconde de la courbe de re-

tard, c'est-à-dire obtenir la fonction de répartition énergétique des particules

$$N(E_0) \backsim \Delta V_m i_b'(V_{ab}) \tag{2.101}$$

ou sa dérivée

$$dN/dE \backsim \Delta V_m^2 i_b''(V_{ab}). \tag{2.102}$$

Pourobtenir une haute précision de la dérivation, l'amplitude ΔV_m du signal modulant ne doit pas excéder une demi-largeur $\Delta E_{1/2}/e_i$ du spectre énergétique à étudier. L'erreur de la méthode de dérivation électrique ne dépasse généralement pas 1 ou 2 %. En utilisant un détecteur synchrone, on peut enregistrer à grande échelle les courbes $N(E_0)$ et dN/dE_0 sur la bande d'un appareil enregistreur. On peut obtenir dans ce cas des spectres d'énergie des faisceaux de particules chargées voisins des spectres que l'on observe à l'aide d'analyseurs d'énergie complexes à déviation des particules dans un champ électrique. Dans certains cas l'enregistrement de la courbe $N(E_0)$ peut s'avérer insuffisant pour une bonne séparation d'un petit groupe de particules d'énergie déterminée (par exemple, d'un groupe d'électrons Auger, v. § 10.8) que l'on observe généralement sur le fond d'un autre groupe de particules nettement plus nombreux. Si ce fond est uniforme, il n'a pas d'effet sur la dérivée seconde i_b''. De ce fait, le signal dN/dE_0 à la fréquence 2ω sera partout nul sauf à des endroits où se situent des pics de la structure fine de la courbe $N(E_0)$.

La dérivation électrique de la courbe de retard à l'aide d'un signal sinusoïdal de modulation n'est réalisable que si le temps t_0 mis par la particule chargée pour parcourir l'intervalle retardateur est beaucoup plus petit que la période T de variation du champ électrique [1].

En d'autres termes, l'angle de phase $\Delta\varphi_0 = \omega t_0 = 2\pi t_0/T$ de parcours de la particule à travers l'intervalle de retard doit être petit par rapport à $\Delta\varphi = \omega T = 2\pi$. On peut alors considérer avec une précision suffisante que chaque particule distincte se déplace pratiquement dans un champ retardateur constant.

Lorsque la condition $t_0 \ll T$ est réalisée, le champ électrique variable ne fait que modifier périodiquement la hauteur de la barrière de potentiel d'une petite quantité $\Delta V_m \ll E_0/e_i$, c'est-à-dire qu'il joue le rôle d'une sorte de « fente électrique » qui sélectionne un certain groupe de particules d'énergie E_0 et de dispersion en énergie déterminée ΔE, mais ne modifie pas le spectre des particules.

La dérivation électrique de la courbe de répartition énergétique des particules $N(E_0)$ effectuée en vue de la mise en évidence des détails fins de sa structure peut se faire non seulement par la méthode du champ retardateur mais également en utilisant des spectromètres

---

[1] Signalons que la dérivation électrique de courbe de retard peut s'effectuer également sans appliquer aux électrodes une tension de modulation, par exemple, par la méthode de circuits RC dérivateurs extérieurs.

électrostatiques à déviation du faisceau de particules. Dans ce dernier cas, la tension sinusoïdale $V_{ab} = \Delta V_m \sin \omega t$ est appliquée entre les plaques de déviation A et B, ce qui a pour effet de provoquer une modulation du courant de collecteur (cylindre de Faraday) liée à un balayage périodique du groupe de particules donné par rapport au circuit de sortie du spectromètre. Ce procédé permet d'améliorer la sensibilité d'un analyseur d'énergie (par exemple, de l'analyseur de Hughes-Rojanski) par sélection du courant de collecteur $i_c \backsim N(E_0)$ d'un signal i_c' proportionnel à dN/dE_0.

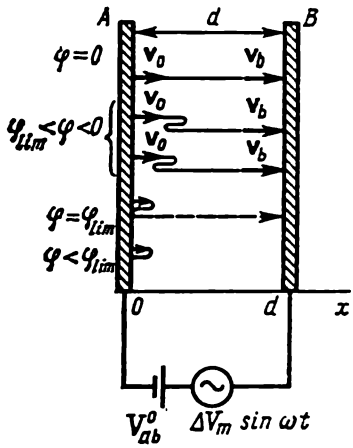


Fig. 2.12

Phénomènes de résonance lors du mouvement de particules dans un champ électrique alternatif. — Considérons le cas où le champ électrique variable appliqué entre les électrodes A et B ne peut être considéré comme une perturbation de faible amplitude apportée au mouvement d'une particule dans un champ électrique continu. Supposons qu'une particule entre dans l'intervalle mis sous vide entre deux électrodes planes A et B avec une vitesse initiale v_0 dont le vecteur est perpendiculaire aux surfaces des plaques (fig. 2.12). Dans un champ uniforme $\mathscr{E} = (V_{ab}^0/d) + (\Delta V_m/d) \sin(\omega t + \varphi)$, l'équation du mouvement d'une particule chargée quittant à l'instant $t = 0$ la surface de l'électrode A ($x = 0$) est de la forme

$$\ddot{x} = (e_i/m_i)\,[(V_{ab}^0/d) + (\Delta V_m/d) \sin(\omega t + \varphi)]. \qquad (2.103)$$

Ecrivons les intégrales première et seconde de l'équation (2.103) dans l'intervalle de 0 à t:

$$\dot{x}(t) = v(t) = v_0 + \frac{e_i V_{ab}^0 t}{m_i d} - \frac{e_i \Delta V_m}{m_i \omega d}[\cos(\omega t + \varphi) - \cos\varphi], \qquad (2.104)$$

$$x(t) = \left(v_0 + \frac{e_i \Delta V_m \cos\varphi}{m_i \omega d}\right) t +$$

$$+ \frac{e_i V_{ab}^0}{m_i d} t^2 - \frac{e_i \Delta V_m}{m_i \omega^2 d}[\sin(\omega t + \varphi) - \sin\varphi]. \qquad (2.105)$$

On voit que le mouvement de la particule a un caractère oscillatoire complexe déterminé par le rapport des intensités du champ continu V_{ab}^0/d et du champ alternatif $\Delta V_m/d$, ainsi que par la fréquence ω et la phase φ d'entrée de la particule dans le champ altenatif.

Etudions de plus près le cas d'un champ continu nul ($V_{ab}^0 = 0$). La particule peut se déplacer en synchronisme avec les variations du

champ alternatif si son temps de transit dans l'intervalle interélectrode $x = d$ est égal à un nombre impair de demi-périodes du champ électrique :

$$t_0 = t_{\text{synchr}} = (2n - 1)\,\pi/\omega = (2n - 1)\,T/2, \qquad (2.106)$$

où $n = 1, 2, 3, \ldots$ est le nombre qui caractérise l'ordre de multiplicité (mode) du mouvement oscillatoire des particules.

En introduisant (2.106) dans (2.104), on trouve la vitesse des particules à l'instant où elles atteignent l'électrode B :

$$v_{bn}(\varphi) = v + \frac{\omega d - (2n-1)\,\pi v_0}{(2n-1)\,\pi/2 + \operatorname{tg}\varphi}. \qquad (2.107)$$

Pour $v_0 = 0$ on a

$$v_{bn}(\varphi) = \frac{\omega d}{(2n-1)\,\pi/2 + \operatorname{tg}\varphi}. \qquad (2.108)$$

Si $n = 1$ ($t_{\text{synchr}} = T/2$) et $\varphi = 0$, l'expression (2.108) donne $v_{b1}(0) = 2\omega d/\pi = 4d/T$. Pour $n = 2$, on a $v_{b2}(0) = 4d/3T$, et ainsi de suite. Ainsi, lorsque l'ordre de multiplicité (numéro du mode) augmente, la vitesse finale des particules diminue. L'expression (2.107) montre également que pour $\omega d/v_0 \ll \pi\,(2n - 1)$, c'est-à-dire pour $t_0 \ll T\,(n - 1/2)$ et $\varphi = 0$, la vitesse des particules à l'instant où elles tombent sur l'électrode B est voisine de leur vitesse initiale v_0. Ceci correspond au cas de la dérivation électrique de la courbe de retard du courant à l'aide d'un signal de faible amplitude et de basse fréquence ω. Pour $\varphi = \pi/2$ ($\operatorname{tg}\varphi = \infty$), la vitesse initiale v_0 de la particule reste inchangée, quelle que soit la fréquence ω, si le temps de transit dans l'intervalle A-B est égal à un nombre impair de demi-périodes du champ. Comme le montrent les expressions (2.107) et (2.108), la vitesse acquise par la particule dépend uniquement de ωd, φ et n et est indépendante de la tension alternative appliquée entre les électrodes A et B.

En introduisant dans l'expression (2.105) les valeurs $x\,(t_{ab}) = d$ et $t_{ab} = t_0 = (2n - 1)\,\pi/\omega$, on obtient l'amplitude de l'intensité du champ électrique alternatif, nécessaire pour que le mouvement de la particule s'effectue en synchronisme avec le champ (pour $V^0_{ab} = 0$) dans le cas où sa phase d'entrée est égale à φ :

$$\mathscr{E}_m(\varphi) = \frac{\Delta V_m}{d} = \frac{m_i\,[\omega^2 d - (2n-1)\,\pi\omega v_0]}{e_i\,[(2n-1)\,\pi\cos\varphi + 2\sin\varphi]}. \qquad (2.109)$$

Il ressort de l'expression (2.109) que la tension ΔV_m qui rend possible le mouvement synchrone de la particule est d'autant plus petite que la fréquence ω du champ est moins élevée.

Le cas considéré du mouvement de la particule pour $V^0_{ab} = 0$ est susceptible d'une interprétation graphique claire si l'on passe à des variables sans dimensions $\xi = x m_i \omega^2 / e_i \mathscr{E}_m$ et $\tau = \omega t$. L'équation

du mouvement (2.103) et ses intégrales (2.104) et (2.105) s'écrivent dans ce cas sous une forme plus compacte:

$$d^2\xi/d\tau^2 = \sin(\tau + \varphi), \tag{2.110}$$

$$d\xi/d\tau = \beta - \cos(\tau + \varphi) + \cos\varphi, \tag{2.111}$$

$$\xi = (\beta + \cos\varphi)\,\tau - \sin(\tau + \varphi) + \sin\varphi, \tag{2.112}$$

où $\beta = m_i\omega v_0/e_i\mathcal{E}_m$ est la vitesse initiale adimensionnée.

Comme il résulte de l'équation (2.112), pour une particule quittant l'électrode A avec une vitesse $\beta = 0$ et une phase d'entrée φ,

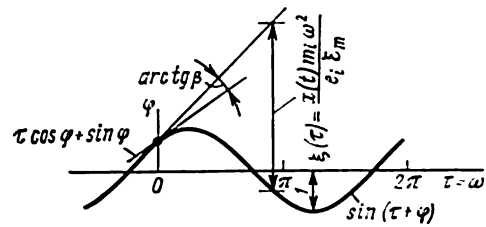


Fig. 2.13

la distance ξ à cette électrode est égale à tout instant τ au segment compris entre la tangente à la sinusoïde (pour l'angle φ) et la sinusoïde elle-même (fig. 2.13). En effet, l'équation de la tangente à cette sinusoïde est $\tau\cos\varphi + \sin\varphi$, c'est-à-dire la dérivée de $\sin(\tau + \varphi)$ à l'instant $\tau = 0$ multipliée par τ et augmentée de la valeur de la fonction à l'instant $\tau = 0$. Pour $\beta > 0$, la distance ξ est égale au segment compris entre la droite faisant un angle $\operatorname{arctg}\beta$ avec la tangente à la sinusoïde et la sinusoïde elle-même. En vertu de l'équation (2.111), la vitesse de la particule vaut la somme de sa vitesse initiale v_0 et d'une vitesse supplémentaire déterminée suivant les ordonnées des cosinusoïdes $\cos\varphi - \cos(\tau + \varphi)$.

Ainsi, la trajectoire d'une particule chargée en mouvement dans un champ électrique alternatif peut se représenter sous forme de droites si l'on convient de remplacer les électrodes planes A et B par deux sinusoïdes équidistantes séparées l'une de l'autre par $\xi_d = m_i\omega^2 d/e_i\mathcal{E}_m$ (fig. 2.14). On voit que pour l'angle de sortie $\varphi_1 = 0$, la particule *1* après avoir atteint l'électrode B peut s'y réfléchir et, en se déplaçant en synchronisme avec le champ, revenir sur l'électrode A. Si cette réflexion entraîne une petite variation de sa vitesse initiale $\Delta\beta$ (par exemple, de $\beta = 0{,}1$ à $\beta = 0$ comme l'indique la fig. 2.14), cette variation se trouve compensée au cours des cycles qui suivent (*focalisation en phase*). Pour une autre valeur de φ (par exemple, pour $\varphi_2 = 1{,}13$ rad $\approx 65°$), la variation de $\Delta\beta = 0{,}1$ subie par β peut entraîner le décrochage du mouvement oscillatoire de la particule *2* entre les électrodes.

Au cours des paragraphes qui précèdent nous avons établi les conditions de focalisation des faisceaux faiblement divergents lors

de leur mouvement dans des champs électriques continus de configuration déterminée. De même, pour un champ électrique alternatif uniforme il existe des *conditions déterminées de focalisation en phase* de particules présentant une certaine dispersion des phases d'entrée $\Delta\varphi$. Mathématiquement, cette condition se ramène à ce que la dérivée

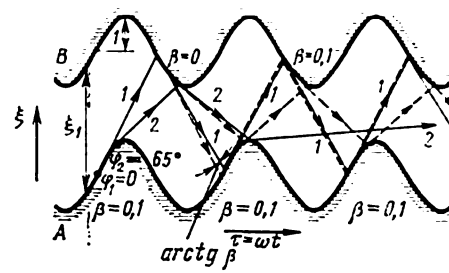


Fig. 2.14

$(d\varphi/dt)_{t=t_{synchr}}$ doit être négative. La valeur de $(d\varphi/dt)_{t=t_{synchr}}$ se détermine à partir de l'expression (2.105) en y posant $x\ (t_{synchr}) = d$, $v_0 = 0$, $V^0_{ab} = 0$ et en dérivant cette expression comme une fonction implicite:

$$(d\varphi/dt)_{t=t_{synchr}} = -\omega\{1-[\pi(2n-1)\operatorname{tg}\varphi]/2\}^{-1} = -\omega(1-\operatorname{tg}\varphi/\operatorname{tg}\varphi_m)^{-1}, \quad (2.113)$$

où

$$\varphi_m = \operatorname{arctg}[2/\pi(2n-1)] \quad (2.114)$$

est l'angle d'entrée correspondant au minimum de la fonction $\mathcal{E}_m(\varphi)$.

Par exemple, pour $n = 1$ (mode fondamental) $\varphi_m \approx 32{,}5°$. Comme le montre l'expression (2.114), lorsque le numéro du mode augmente, le domaine des phases stables se rétrécit. En vertu de (2.113) un mouvement synchrone stable d'une particule chargée n'est possible que pour $-\varphi_m < \varphi < \varphi_m$ et la plus stable est la phase d'entrée $\varphi = 0$ pour laquelle $(d\varphi/dt)_{t\ synchr} = -\omega$. Le domaine des valeurs négatives des phases d'entrée ($\varphi < 0$) correspondant à un champ retardateur n'existe que pour $v_0 > 0$.

En tenant compte de la vitesse initiale da la particule, on peut déterminer soit la phase limite négative φ_{lim} possible en fonction des paramètres v_0 et n, soit le rapport $k = v_b/v_0$ et n. L'expression (2.104) donne pour le mode fondamental $n = 1$ ($t_{synchr} = \pi/\omega$), à condition que le rapport $k = v_b/v_0$ soit constant,

$$v_0 = (2e_i\,\Delta V_m\cos\varphi)/(k-1)\,m_i\omega d. \quad (2.115)$$

Dans ce cas

$$v_b = (2ke_i\Delta V_m \cos\varphi)/(k-1)\, m_i\omega d, \qquad (2.116)$$

où

$$\Delta V_m(\varphi) = m_i\omega^2 d^2/e_i\Phi, \qquad (2.117)$$

$$\Phi = [(k+1)/(k-1)]\,\pi\cos\varphi + 2\sin\varphi. \qquad (2.118)$$

A l'intensité minimale du champ correspond en vertu de (2.117) et (2.118) la phase d'entrée

$$\varphi = \varphi_m = \operatorname{arctg}[2(k-1)/\pi(k+1)]. \qquad (2.119)$$

La phase de sortie limite φ_{lim} se détermine par la condition $\dot{x}(t) = 0$, $x(t) = 0$ à l'instant t où la particule revient sur l'électrode A sous l'action du champ retardateur. A l'instant suivant, sa vitesse change de signe et la particule reprend son mouvement vers l'électrode B (v. fig. 2.12). Par exemple, pour $k = 3$, on a $\varphi_m = 18°$ et $\varphi_{lim} = -58°$.

Le fait que l'intervalle A-B est soumis à un champ électrique continu $\mathscr{E}_0 = V^0_{ab}/d$ conditionne une différence entre les temps de transit dans des sens opposés. Il en résulte un rétrécissement des domaines de stabilité de phase du mouvement et à partir d'une certaine valeur du rapport $V^0_{ab}/\Delta V_m$ le mouvement oscillatoire de la particule entre les électrodes devient impossible. La condition de mouvement de la particule en synchronisme avec le champ se présente dans ce cas sous la forme suivante:

$$t_{synchr} = t_1 + t_2 = (2n-1)\,T, \qquad (2.120)$$

où t_1 et t_2 sont les temps de transit dans des sens opposés; $n = 1, 2, 3, \ldots$, c'est-à-dire que le temps de transit total (aller et retour) doit être égal à un nombre entier impair de périodes T du champ alternatif.

Proposons-nous maintenant de déterminer la valeur de l'énergie E_m que la particule échange avec le champ électrique alternatif. La variation de l'énergie de la particule sous l'effet de la force du champ lors de son déplacement sur un tronçon $dx = \dot{x}(t)\,dt$ s'exprime par

$$dE = [e_i\mathscr{E}_m \sin(\omega t + \varphi)]\,\dot{x}(t)\,dt. \qquad (2.121)$$

En portant dans (2.121) la valeur de $\dot{x}(t)$ tirée de (2.104) et en intégrant sur le temps de mouvement synchrone t_{synchr}, on obtient l'expression donnant l'énergie totale. Considérons pour simplifier le cas de $v_0 = 0$ et $V^0_{ab} = 0$. On a

$$E_m(\varphi) = \frac{e_i^2\mathscr{E}_m^2}{m_i\omega}\int_0^{t_{synchr}=\pi(2n-1)/\omega} [\cos\varphi\sin(\omega t+\varphi) - \cos(\omega t+\varphi)\sin(\omega t+\varphi)]\,dt. \qquad (2.122)$$

Pour $\varphi = 0$, l'expression (2.122) donne

$$E_m(0) = \frac{e_i^2 \mathscr{E}_m^2}{m_i \omega^2} \left[1 - \cos \pi (2n - 1) - \frac{1}{2} \sin^2 \pi (2n - 1) \right]. \quad (2.123)$$

A partir de cette expression on peut déterminer l'énergie reçue par la particule de la part du champ. Pour $\varphi = 0$ et toute valeur de $n = 1, 2, 3, \ldots$, on a

$$E_m(0) = 2e_i^2 \mathscr{E}_m^2 / m_i \omega^2. \quad (2.124)$$

C'est la *valeur maximale de l'énergie « oscillatoire »* que peut acquérir une particule lors de son mouvement en synchronisme avec le champ. Pour $\varphi = \pi/2$, on tire de (2.122) que

$$E_m\left(\frac{\pi}{2}\right) = \frac{e_i^2 \mathscr{E}_m^2}{2m_i \omega^2} \sin^2 \pi (2n - 1). \quad (2.125)$$

Dans ce cas, pour toute valeur entière de n, la particule ne reçoit aucune énergie de la part du champ (plus exactement, l'énergie qu'elle reçoit pendant un quart de période est égale à l'énergie qu'elle cède au cours du quart de période suivant).

Si la vitesse initiale de la particule est non nulle, $V_{nb}^0 \neq 0$ et la phase d'entrée de la particule dans le champ est retardable ($\varphi < 0$), l'expression (2.122) donne $E_m(\varphi) < 0$. Physiquement, ceci signifie qu'une particule possédant une réserve d'énergie cinétique peut céder cette énergie au champ. Ce processus est largement utilisé dans divers dispositifs de la technique électronique et nucléaire. Par exemple, le rayonnement d'électrons préalablement accélérés dans un champ UHF est le principal procédé d'obtention d'énergie UHF dans les klystrons et d'autres appareils pour micro-ondes.

Lorsque les électrons effectuent un mouvement synchrone dans un champ HF ou UHF entre deux électrodes (ou au voisinage de la surface de l'une des électrodes), il est possible d'assurer leur multiplication au moyen de l'*émission électronique secondaire* (EES) si l'énergie E_m reçue par l'électron de la part du champ excède une certaine valeur de seuil ou limite pour l'électrode donnée V^I que l'on appelle *premier potentiel critique* d'émission secondaire (v. § 10.8) [1]. Ce phénomène est connu sous le nom de *décharge résonnante électronique secondaire* (DRES).

La DRES peut produire tant un effet nuisible limitant la puissance de sortie des appareils UHF, des aériens des vaisseaux spatiaux, etc., qu'un effet utile que l'on met à profit par exemple pour la réalisation de commutateurs UHF à faible inertie (duplexeurs) utilisés dans les chaînes émission-réception des radars, dans les dispositifs de redressement électroniques (énergétique UHF).

---

[1] Pour $E_m > eV_p^I$, le rapport du nombre moyen N_s d'électrons secondaires arrachés à l'électrode au nombre N_p d'électrons primaires tombés sur l'électrode est supérieur à l'unité. La quantité $\sigma = N_s/N_p$ est appelée *taux d'émission secondaire*.

Le phénomène d'absorption de l'énergie HF ou UHF concentrée dans un intervalle déterminé (cavité résonnante) par une particule chargée (électron, proton, ions de divers atomes) en mouvement synchronisé avec le champ est largement utilisé dans les accélérateurs linéaires et cycliques de particules élémentaires (accélérateurs linéaires d'électrons alimentés en énergie UHF, cyclotrons, synchrotrons, synchrocyclotrons et autres). Le fonctionnement de certains appareils de mesure (par exemple, de l'omégatron destiné à mesurer la composition d'un gaz résiduel) est également basé sur le principe du mouvement des ions en synchronisme avec une onde HF.

§ 2.5. Mouvement d'une particule chargée dans un champ magnétique statique et uniforme

Mouvement d'une particule dans un champ magnétique longitudinal. Une particule chargée qui se déplace dans un champ magnétique $\overline{\mathcal{H}}$ est soumise à l'action de la composante magnétique de la force de Lorentz perpendiculaire aux vecteurs $\overline{\mathcal{H}}$ et $\mathbf{v}_0$ [1]:

$$|\overline{\mathcal{F}}_{\mathcal{H}}| = \left|\frac{e_i}{c}[\mathbf{v}_0\overline{\mathcal{H}}]\right| = \frac{e_i}{c}v_0\mathcal{H}\sin\theta \qquad (2.126)$$

où θ est l'angle des vecteurs $\overline{\mathcal{H}}$ et $\mathbf{v}_0$.

Si $\mathbf{v}_0 \parallel \overline{\mathcal{H}}$, on a $\mathcal{F}_{\mathcal{H}} = 0$. Pour $\mathbf{v}_0 \perp \overline{\mathcal{H}}$, il résulte de l'expression (2.126):

$$|\overline{\mathcal{F}}_{\mathcal{H}}| = \frac{e_i}{c}v_0\mathcal{H} = \mathrm{C^{te}}. \qquad (2.127)$$

Une telle force, constante en valeur et perpendiculaire à la vitesse, provoque l'apparition d'une accélération centripète:

$$v_0^2/r = e_i v_0\mathcal{H}/m_i c. \qquad (2.128)$$

Ceci signifie que la trajectoire suivie par la particule sera une circonférence de rayon

$$r = m_i v_0 c/e_i\mathcal{H}. \qquad (2.129)$$

Le temps d'un tour complet

$$T_{\mathcal{H}} = 2\pi r/v_0 = 2\pi m_i c/e_i\mathcal{H} \qquad (2.130)$$

est une quantité indépendante de la vitesse de la particule (si $m_i \approx \approx \mathrm{C^{te}}$). Elle s'appelle *période cyclotronique*, et son inverse multiplié par 2π porte le nom de *fréquence angulaire* (ou *pulsation*) *cyclotronique*:

$$\omega_c = \omega_{\mathcal{H}} = e_i\mathcal{H}/m_i c. \qquad (2.131)$$

---

[1] En SI, au lieu du vecteur intensité de champ magnétique $\overline{\mathcal{H}}$ on introduit le *vecteur induction magnétique* B. Dans ce cas la composante magnétique de la force de Lorentz s'exprime par $\overline{\mathcal{F}} = -e_i[\mathbf{v}_0\mathbf{B}]$.

En SI, l'expression analogue est de la forme $\omega_c = e_i B/m_i$. Dans ce cas la *fréquence de Larmor* $\omega_L = e_i B/2m_i$.

Dans le *cyclotron* (Lawrence, 1930), le premier des accélérateurs cycliques de particules chargées, l'indépendance de $\omega_{\mathcal{H}}$ vis-à-vis de la vitesse des particules a été utilisée pour l'accélération de particules à l'aide d'une tension alternative à haute fréquence appliquée entre deux électrodes accélératrices en forme de D (appelées *dees*) comme l'indique la fig. 2.15. Puisque, compte tenu de la variation relativiste de la masse, $T_{\mathcal{H}} = T_{\mathcal{H}}(v)$, le cyclotron est pratiquement

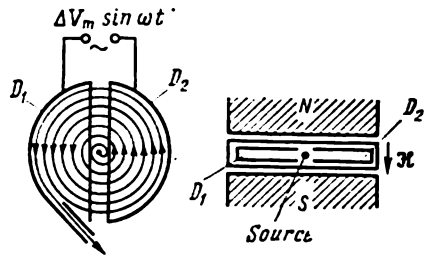


Fig. 2.15

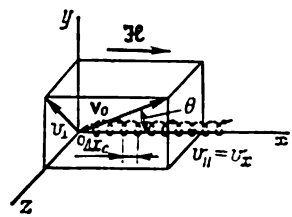


Fig. 2.16

inapplicable pour l'accélération des électrons dont la masse croît brusquement même pour des énergies relativement faibles comme il ressort du Tableau 1.2 et de la fig. 1.2.

Actuellement on a recours à une construction plus perfectionnée du cyclotron appelée *synchrocyclotron*. Dans cet appareil, pour tenir compte de la variation de m_i en fonction de v, on diminue progressivement, en synchronisme avec la croissance de $T_{\mathcal{H}}$, la fréquence ω du générateur à haute tension HF branché entre les dees D_1 et D_2 de l'accélérateur pour communiquer une impulsion supplémentaire à la particule à l'instant où elle traverse la fente entre les électrodes D_1 et D_2. Les synchrocyclotrons sont utilisés pour l'accélération de protons et d'ions de divers atomes. Les expériences effectuées à l'aide de synchrocyclotrons permettent d'obtenir par exemple les atomes de nouveaux éléments transuraniens ($Z > 92$) en soumettant les noyaux d'uranium au bombardement par les ions d'éléments légers.

Pour réaliser des faisceaux d'électrons et de protons de très grande énergie on a recours à un *synchrotron*. Dans cet appareil, de même que dans le cyclotron ou le synchrocyclotron, la particule traverse un intervalle d'accélération où elle subit l'action d'un champ électrique accélérateur (produit par des générateurs UHF de grande puissance). Cependant, à la différence du principe cyclotronique, dans le synchrotron les particules sont guidées sur des orbites circulaires de rayon constant mais dans un champ magnétique variable dans le temps. A l'instant où elle est injectée dans la cavité du synchrotron, la particule possède déjà une vitesse voisine de celle de la lumière

qu'elle acquiert dans un accélérateur linéaire (par exemple, dans un accélérateur électrostatique ou dans un accélérateur linéaire UHF). A cet instant, l'intensité du champ magnétique est voisine de zéro. Puis, au fur et à mesure que l'énergie de la particule chargée augmente, l'intensité du champ magnétique est portée progressivement à sa valeur maximale. L'énergie maximale obtenue dans les accélérateurs de protons modernes est près de 500 GeV.

Propriétés focalisatrices et dispersives des champs magnétiques longitudinal et transversal. — Dans le cas où une particule chargée entre dans un champ magnétique sous un certain angle θ par rapport à ses lignes de force (fig. 2.16), il est commode, pour l'analyse de son mouvement, de décomposer sa vitesse en deux composantes: $v_{\parallel} = v_x = v_0 \cos\theta$ et $v_{\perp} = v_0 \sin\theta$. Sous l'action de la composante transversale $v_{\perp}$ la particule décrit une orbite circulaire de rayon

$$r = m_i v_{\perp} c / e_i \mathcal{H} = m_i v_0 c \sin\theta / e_i \mathcal{H}, \qquad (2.132)$$

et sous l'action de la composante longitudinale $v_{\parallel}$ elle effectue un mouvement rectiligne uniforme le long des lignes de force du champ. La composition de ces deux mouvements entraîne la particule à suivre une spirale dont l'axe est parallèle au vecteur $\overline{\mathcal{H}}$. Le pas d'une telle ligne hélicoïdale peut se déterminer si l'on multiplie la période cyclotronique $T_{\mathcal{H}}$ par la composante longitudinale de la vitesse:

$$\Delta x_c = v_x T_{\mathcal{H}} = 2\pi m_i v_0 c \cos\theta / e_i \mathcal{H}. \qquad (2.133)$$

Dans le cas d'un faisceau de particules faiblement divergent ($\theta \ll 1$) on a $\cos\theta \approx 1$ (aux termes d'ordre $(\Delta\theta)^2$ près). A cette approximation, le pas de la spirale Δx_s pour des particules animées d'une vitesse donnée v_0 est en vertu de (2.133) indépendant de l'angle de leur entrée dans le champ. Ceci signifie qu'un champ magnétique longitudinal est apte à focaliser des faisceaux faiblement divergents de particules. Comme la position du foyer pour une valeur donnée de $\mathcal{H}$ dépend de e_i/m_i et de $|\mathbf{v}_0|$, ceci signifie que le champ magnétique possède une dispersion longitudinale suivant e_i/m_i et $|\mathbf{v}_0|$.

Un champ magnétique transversal et uniforme jouit lui aussi des propriétés de focalisation et de dispersion (fig. 2.17). Dans ce cas, les particules, qui entrent dans un analyseur magnétique avec la même vitesse v_0 mais avec une certaine dispersion $\Delta\theta$, subissent une focalisation de 180° aux termes $(\Delta\theta)^2$ près. Pour une valeur donnée de $\mathcal{H}$ la fente de sortie de largeur infiniment petite ne peut être traversée que par des particules possédant une vitesse

$$v_0 = e_i r_0 \mathcal{H} / m_i c, \qquad (2.134)$$

où r_0 est le rayon de déviation.

La largeur de la fente $s = \Delta r_0$ ayant une valeur finie, le courant dans le circuit de collecteur C (par exemple, dans le cylindre de

Faraday) est non nul pour un certain intervalle de vitesses dans lequel sont réparties les particules :

$$\Delta v_0 = e_i \mathcal{H} \Delta r_0 / m_i c. \qquad (2.135)$$

L'intensité du courant Δi_c sera déterminée par le nombre de particules contenues dans cet intervalle de vitesse, c'est-à-dire par la fonction $N(v_0)$ de répartition des particules selon leurs vitesses :

$$\Delta i_c (\mathcal{H}) = e_i N (v_0) \Delta v_0. \qquad (2.136)$$

En introduisant l'expression (2.135) de Δv_0 dans (2.136), on obtient

$$N (v_0) = m_i c \Delta i_c (\mathcal{H}) / e_i^2 H \Delta r_0, \qquad (2.137)$$

ou encore, compte tenu de (2.134),

$$N (v_0) = \Delta i_c (\mathcal{H}) r / e_i v_0 \Delta r_0. \qquad (2.138)$$

Le champ magnétique transversal réalisé sous forme de déflecteur à 180° ou de « prisme » magnétique à angle de focalisation $\Phi < \pi$

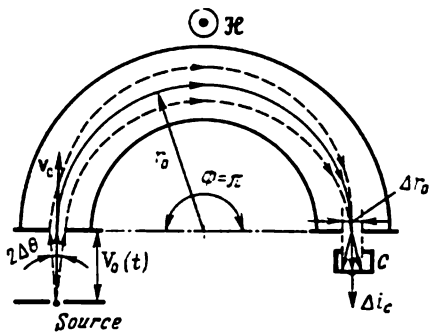


Fig. 2.17

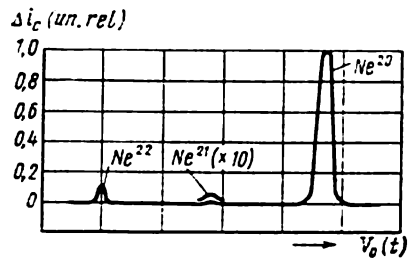


Fig. 2.18

est souvent utilisé dans les spectromètres de masse (fig. 2.17) pour l'analyse des particules atomiques chargées (ions) suivant leurs masses (plus exactement suivant leur charge spécifique e_i/m_i). Ainsi qu'il résulte de l'expression (2.134),

$$m_i = e_i r_0 \mathcal{H} / c v_0. \qquad (2.139)$$

Dans les spectromètres de masse, le champ magnétique est généralement maintenu constant et pour le balayage du spectre des masses des ions dans le sens transversal de la fente de sortie on utilise un champ accélérateur extérieur linéairement variable dans le temps $V_0(t)$. Il en résulte une variation de la vitesse des ions $v_0(t)$ avant leur pénétration dans la région où ils sont déviés par le champ magné-

tique. En introduisant la valeur de $v_0(t) = [2e_iV_0(t)/m_i]^{1/2}$ dans la formule (2.139), on obtient en définitive

$$m_i(t) = e_i r_0 \mathcal{H}^2/2c^2 V_0(t). \qquad (2.140)$$

Avant de procéder aux mesures on effectue l'étalonnage du spectromètre de masse d'après les ions dont les valeurs de e_i/m_i sont connues. En se servant de la courbe d'étalonnage du spectromètre de masse, on peut identifier des pics inconnus de m_i enregistrés au cours des expériences sur des particules atomiques chargées (fig. 2.18).

§ 2.6. Mouvement de particules chargées dans l'ensemble de deux champs électrique et magnétique statiques et croisés

Dans le cas général, une particule chargée placée dans des champs électrique $\overline{\mathcal{E}}$ et magnétique $\overline{\mathcal{H}}$ statiques et croisés est soumise à une force $\overline{\mathcal{F}} = m_i\mathbf{v}$ qui lui communique une accélération

$$\dot{\mathbf{v}} = -\frac{e_i}{m_i}\left\{\overline{\mathcal{E}} + \frac{1}{c}[\mathbf{v}\overline{\mathcal{H}}]\right\}. \qquad (2.141)$$

Ecrivons cette équation en projections sur les axes de coordonnées:

$$\ddot{x} = -\frac{e_i}{m_i}\left[\mathcal{E}_x + \frac{1}{c}(\mathcal{H}_z\dot{y} - \mathcal{H}_y\dot{z})\right], \qquad (2.142)$$

$$\ddot{y} = -\frac{e_i}{m_i}\left[\mathcal{E}_y + \frac{1}{c}(\mathcal{H}_x\dot{z} - \mathcal{H}_z\dot{x})\right], \qquad (2.143)$$

$$\ddot{z} = -\frac{e_i}{m_i}\left[\mathcal{E}_z + \frac{1}{c}(\mathcal{H}_y\dot{x} - \mathcal{H}_x\dot{y})\right]. \qquad (2.144)$$

Considérons un cas particulier où $\overline{\mathcal{H}} \perp \overline{\mathcal{E}}$ (fig. 2.19) [1]. Ici, $\mathcal{H}_z = \mathcal{H}$, $\mathcal{H}_x = \mathcal{H}_y = 0$, $\mathcal{E}_y = \mathcal{E} = V_{ab}/d$, $\mathcal{E}_x = \mathcal{E}_z = 0$ et le système d'équations (2.142) à (2.144) prend une forme beaucoup plus simple:

$$\ddot{x} = -\frac{e_i\mathcal{H}}{m_i c}\dot{y}, \qquad (2.145)$$

$$\ddot{y} = -\frac{e_i\mathcal{E}}{m_i} + \frac{e_i\mathcal{H}}{m_i c}\dot{x}, \qquad (2.146)$$

$$\ddot{z} = 0. \qquad (2.147)$$

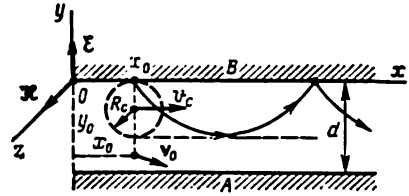


Fig. 2.19

Soient données les conditions initiales suivantes: à l'instant $t = 0$, la particule considérée se situe au point de coordonnées $x = x_0$, $y = y_0$, $z = z_0$ et les composantes de sa vitesse sont $v_x(0) = v_{x0}$,

[1] Un autre cas particulier, où $\overline{\mathcal{H}} \parallel \overline{\mathcal{E}}$, a été sommairement étudié au § 1.2 (v. fig. 1.3).

$v_y(0) = v_{y0}$, $v_z(0) = v_{z0}$. Intégrons deux fois l'équation (2.147), il vient

$$z(t) = z_0 + v_{z0}t. \tag{2.148}$$

L'intégrale première de l'équation (2.145) est de la forme

$$\dot{x} = v_{x0} - \frac{e_i\mathcal{H}}{m_i c}(y - y_0). \tag{2.149}$$

En introduisant (2.149) dans (2.146), on obtient

$$\ddot{y} + \left(\frac{e_i\mathcal{H}}{m_i c}\right)^2 (y - y_0) = -\frac{e_i\mathcal{E}}{m_i} + \frac{e_i\mathcal{H}}{m_i c} v_{x0}. \tag{2.150}$$

La solution générale de cette équation peut s'écrire sous la forme

$$y - y_0 = C_1 \exp(i\omega_c t) + C_2 \exp(-i\omega_c t) + C_3, \tag{2.151}$$

où $\omega_c = \omega_{\mathcal{H}} = (e_i\mathcal{H}/m_i c)$ est la fréquence cyclotronique.

Une solution particulière de l'équation (2.151) est de la forme $y - y_0 = C_3$.

En portant cette solution particulière dans (2.150), on obtient

$$C_3 = -\frac{e_i\mathcal{E}}{m_i\omega_c^2} + \frac{v_{x0}}{\omega_c}. \tag{2.152}$$

Alors, la solution générale de l'équation (2.150) devient

$$y(t) = y_0 + (C_1 + C_2)\cos\omega_c t + \\ + i(C_1 - C_2)\sin\omega_c t - \frac{e_i\mathcal{E}}{m_i\omega_c^2} + \frac{v_{x0}}{\omega_c}. \tag{2.153}$$

En tenant compte des conditions initiales, on trouve

$$C_1 + C_2 = \frac{e_i\mathcal{E}}{m_i\omega_c^2} - \frac{v_{x0}}{\omega_c}, \tag{2.154}$$

$$C_1 - C_2 = v_{y0}/(i\omega_c). \tag{2.155}$$

En introduisant (2.154) et (2.155) dans (2.153), on a finalement

$$y(t) = y_0 - \frac{m_i\mathcal{E}c^2}{e_i\mathcal{H}^2}(1 - \cos\omega_c t)\left(1 - \frac{\mathcal{H}v_{x0}}{\mathcal{E}c}\right) + \frac{v_{y0}}{\omega_c}\sin\omega_c t. \tag{2.156}$$

Pour établir une expression analogue pour $x(t)$, il convient de porter (2.154) dans l'équation (2.149). On peut alors écrire

$$\dot{x} = v_{x0} - \frac{c\mathcal{E}}{\mathcal{H}}(1 - \cos\omega_c t)\left(1 - \frac{v_{x0}\mathcal{H}}{c\mathcal{E}}\right) - v_{y0}\sin\omega_c t. \tag{2.157}$$

L'intégration de (2.157) donne

$$x(t) = v_{x0}t + \frac{c\mathscr{E}}{\mathscr{H}}\left(1 - \frac{v_{x0}\mathscr{H}}{c\mathscr{E}}\right)t + \frac{c\mathscr{E}}{\omega_c\mathscr{H}}\left(1 - \frac{v_{x0}\mathscr{H}}{c\mathscr{E}}\right)\sin\omega_c t + \\ + \frac{v_{y0}}{\omega_c}\cos\omega_c t + C_4. \qquad (2.158)$$

Il ressort des conditions initiales que

$$C_4 = x_0 - v_{y0}/\omega_c. \qquad (2.159)$$

En définitive, l'expression pour $x(t)$ prend la forme suivante:

$$x(t) = x_0 + \frac{c\mathscr{E}}{\mathscr{H}}t - \frac{m_i\mathscr{E}c^2}{e_i\mathscr{H}^2}\left(1 - \frac{v_{x0}\mathscr{H}}{c\mathscr{E}}\right)\sin\omega_c t - \\ - \frac{v_{y0}}{\omega_c}(1 - \cos\omega_c t). \qquad (2.160)$$

Le système de trois équations (2.148), (2.156) et (2.160) détermine entièrement le mouvement d'une particule chargée dans des champs électrique et magnétique croisés.

Maintenant simplifions un peu notre problème. Supposons que la particule examinée soit un électron ($m_i = m_{0e}$) qui entre dans des champs croisés avec une vitesse initiale nulle ($v_0 = 0$) depuis la surface de l'électrode B (cathode) située dans le plan $y = 0$. Dans ce cas au lieu des équations (2.148), (2.156) et (2.160) on obtient le système suivant:

$$x(t) = x_0 + \frac{c\mathscr{E}}{\mathscr{H}}t + \frac{m_{0e}\mathscr{E}c^2}{e\mathscr{H}^2}\sin\omega_c t, \qquad (2.161)$$

$$y(t) = -\frac{m_{0e}\mathscr{E}c^2}{e\mathscr{H}^2}(1 - \cos\omega_c t), \qquad (2.162)$$

$$z(t) = z_0. \qquad (2.163)$$

On voit que la trajectoire décrite par l'électron dans des champs croisés est une *cycloïde* située dans le plan de la figure ($z = z_0 = \mathrm{C^{te}}$). Le rayon du cercle générateur de la cycloïde a pour valeur

$$R_c = \frac{m_{0e}c^2\mathscr{E}}{e\mathscr{H}^2} = \frac{v_c}{\omega_c} = \frac{v_c T_c}{2\pi}, \qquad (2.164)$$

où $v_c = c\,(\mathscr{E}/\mathscr{H})$ est la vitesse de mouvement du centre du cercle; $\omega_c = e\mathscr{H}/m_{0e}c$, la vitesse angulaire de roulement du cercle (fréquence cyclotronique).

Le temps de parcours de l'électron sur la cycloïde est égal à

$$T_c = \frac{2\pi R_c}{v_c} = \frac{2\pi m_{0e}c}{e\mathscr{H}}. \qquad (2.165)$$

La connaissance des lois du mouvement des particules chargées dans des champs électrique et magnétique croisés est nécessaire pour la compréhension du principe de fonctionnement des tubes électroniques hyperfréquence du type M (magnétrons, amplitrons et autres).

Dans la spectroscopie électronique et dans la spectrométrie de masse on utilise des monochromateurs du type de filtre de Wien qui ne laissent passer que des particules dont la vitesse est voisine de $v = v_c = c\,(\mathscr{E}/\mathscr{H})$.

§ 2.7. Mouvement des particules dipolaires dans l'ensemble de deux champs électrique et magnétique statiques et inhomogènes

Déviation des dipôles électriques dans un champ électrique non uniforme. — En vertu de l'équation d'Hamilton $\dot{p}_i = -\,\partial H(q_i)/\partial q_i$, la force qui s'exerce sur une particule (dans le cas considéré sur un dipôle électrique) se détermine par la valeur et le sens du gradient de l'énergie potentielle U (**r**) de la particule dans le champ de force :

$$\overline{\mathscr{F}}\,(\mathbf{r}) = -\mathrm{grad}_r U\,(\mathbf{r}). \tag{2.166}$$

Vu que dans le cas d'un dipôle $H\,(q_i) = U\,(\mathbf{r}) = \mathbf{d}\overline{\mathscr{E}}\,(\mathbf{r})$, où $\mathbf{d} = e_i\mathbf{r}$ est le *moment électrique dipolaire*, l'expression (2.166) peut se récrire sous la forme

$$\overline{\mathscr{F}}\,(\mathbf{r}) = -e_i\mathbf{r}\,\mathrm{grad}_r\overline{\mathscr{E}}\,(\mathbf{r}) \tag{2.167}$$

ou encore

$$\mathscr{F}\,(r) = -e_i r\,|\,\mathrm{grad}_r\overline{\mathscr{E}}\,|\cos\theta, \tag{2.168}$$

où θ est l'angle entre le vecteur **d** et le $\mathrm{grad}_r\overline{\mathscr{E}}$.

La déviation pendant un temps t a pour valeur

$$|\Delta r| = \frac{|at^2|}{2} = \frac{1}{2}\,\frac{|\mathbf{d}|}{M_i}\,\frac{L^2}{v_i^2}\left|\frac{d\mathscr{E}}{dr}\right|\cos\theta. \tag{2.169}$$

Si l'axe du dipôle coïncide par exemple avec le sens du gradient du champ ($\theta = 0$ ou $\theta = \pi$), $\cos\theta$ peut être égal à $+1$ ou à -1. Dans le premier cas, les dipôles sont entraînés dans la région d'un champ fort (et leur énergie potentielle diminue dans ce cas), dans le second cas, ils sont entraînés dans la région d'un champ faible. Un champ non uniforme $\overline{\mathscr{E}}$ (**r**) peut être produit par différents procédés. Un des plus répandus est le procédé basé sur l'utilisation d'un condensateur quadrupolaire (fig. 2.20). L'intensité du champ au centre du condensateur est nulle et $\mathrm{grad}_r\overline{\mathscr{E}}\,(\mathbf{r})$ sont alors orientés le long de **r**. Un tel système peut s'employer aussi bien pour la concentration d'un faisceau faiblement divergent de particules dipolaires que pour leur séparation d'après les états énergétiques. Un système pareil de concentration-séparation a été utilisé dans le maser à molécules NH_3, le premier amplificateur moléculaire (Basov, Prokhorov, Townes, 1954). Actuellement, les condensateurs quadrupolaires sont largement utilisés dans les spectromètres de masse.

Déviation des dipôles magnétiques dans un champ magnétique non uniforme. — Si une particule neutre ($e_i = 0$) possède un *moment magnétique dipolaire* μ_i, elle sera soumise dans un champ magnétique non uniforme $\overline{\mathcal{H}}(x, y, z)$ à une force proportionnelle à la projection du moment μ_i sur la direction du champ $\overline{\mathcal{H}}$ et au gradient du champ :

$$\overline{\mathcal{F}} = \mu_{i\mathcal{H}} \operatorname{grad} \overline{\mathcal{H}}(x, y, z) \tag{2.170}$$

ou

$$\overline{\mathcal{F}} = \mu_x (\partial \mathcal{H}/\partial x) + \mu_y (\partial \mathcal{H}/\partial y) + \mu_z (\partial \mathcal{H}/\partial z), \tag{2.171}$$

où μ_x, μ_y et μ_z sont les composantes du moment μ suivant les axes de coordonnées correspondants (fig. 2.21).

Selon la dynamique classique, le moment magnétique du dipôle précessionnera autour de $\overline{\mathcal{H}}$ en décrivant un cône d'axe parallèle

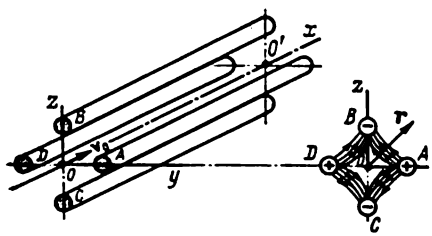


Fig. 2.20

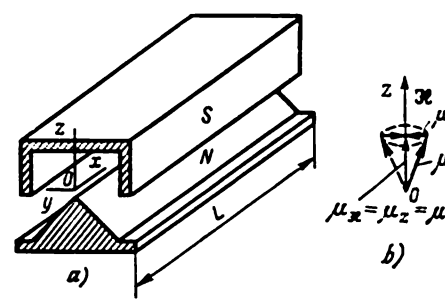


Fig. 2.21

à $\overline{\mathcal{H}}$ (fig. 2.21, *b*). La fréquence de précession est proportionnelle à $\mathcal{H}$. Pour une particule possédant un moment μ_i de l'ordre du magnéton de Bohr μ_B et placé dans un champ d'induction magnétique de l'ordre de 0,1 T, la période de précession $T_{prec} \approx 7 \cdot 10^{-10}$ s. Par suite de la précession les composantes μ_x et μ_y, perpendiculaires à $\overline{\mathcal{H}}$, varieront suivant une loi sinusoïdale. Si l'on choisit un intervalle de temps t beaucoup plus grand que T_{prec} (par exemple, le temps de transit de la particule à travers l'aimant $t_{tr} \gg T_{prec}$), la contribution des composantes μ_x et μ_y sinusoïdalement variables sera nulle dans le calcul de la moyenne suivant le temps de transit de la force $\overline{\mathcal{F}}$ figurant dans l'équation (2.171) :

$$\langle \overline{\mathcal{F}} \rangle = \mu_z (\partial \overline{\mathcal{H}}/\partial z). \tag{2.172}$$

Ainsi, la particule subira une accélération dans le sens du gradient du champ. Cette accélération aura pour valeur

$$\mathbf{a} = \frac{\langle \overline{\mathcal{F}} \rangle}{M_i} = \frac{\mu_z}{M_i} \frac{\partial \overline{\mathcal{H}}(x, y, z)}{\partial z}, \tag{2.173}$$

où M_i est la masse de la particule dipolaire.

Pendant l'intervalle de 0 à t la particule sera déviée d'une distance

$$|\Delta z| = \frac{|a|\, t^2}{2} \doteq \frac{1}{2} \frac{\mu_z}{M_i} \left| \frac{\partial \overline{\mathcal{H}}}{\partial z} \right| t \tag{2.174}$$

ou

$$|\Delta z| = \frac{1}{2} \frac{\mu_z L^2}{M_i v_i^2} \left| \frac{\partial \overline{\mathcal{H}}}{\partial z} \right|, \tag{2.175}$$

où L est la longueur de l'aimant (fig. 2.21, a); v_i la vitesse de la particule.

Si la source d'atomes (de molécules) est constituée par un canon à molécules, la vitesse v_i se détermine par la température de l'évaporateur (« four »).

Un système à champ magnétique non uniforme a été utilisé en 1922 par Stern et Gerlach (v. § 1.1) dans leurs expériences classiques sur la mesure du moment magnétique intrinsèque de l'électron (dans l'atome d'hydrogène ou d'argent). Comme le montre la formule (2.175), une telle mesure peut s'effectuer si l'on connaît les constantes L et $(\partial \overline{\mathcal{H}}/\partial z)$ de l'appareil ainsi que la masse M_i et la vitesse v_i de la particule [1]. Un même système séparateur a été utilisé dans le premier maser à hydrogène pour la séparation des atomes H « actifs » des atomes « inactifs » (pour plus de détails, v. § 6.9). Le comportement du moment magnétique μ_i d'une particule est analogue à celui du moment magnétique d'un circuit parcouru par un courant : si le moment magnétique du circuit est parallèle au vecteur $\overline{\mathcal{H}}$, le circuit est entraîné dans la région du champ non uniforme de forte intensité, au contraire, si le moment magnétique du circuit est opposé au vecteur $\overline{\mathcal{H}}$, le circuit est repoussé de la région du champ intense vers la région où l'intensité du champ tend vers zéro.

---

[1] Dans les expériences de Stern et Gerlach, la quantité Δz était mesurée à l'aide d'un écran de verre refroidi sur lequel se déposaient, sous forme de bandes relativement étroites, les atomes Ag ayant passé par une fente focalisante étroite.

CHAPITRE 3

NOTIONS DE MÉCANIQUE QUANTIQUE

§ 3.1. Ondes de de Broglie

Au cours du chapitre 2 nous avons étudié les lois du mouvement de particules chargées dans des champs électriques et magnétiques dans les cas où ce mouvement a un caractère purement classique et donc obéit à l'équation

$$m_i\ddot{\mathbf{r}} = \overline{\mathcal{F}}(\mathbf{r}, t) = -\nabla U(\mathbf{r}, t), \tag{3.1}$$

où $\overline{\mathcal{F}}(\mathbf{r}, t)$ est la force exercée sur une particule de masse m_i ; ∇ (ou grad), l'opérateur « vecteur » dont les composantes sont les *opérateurs de dérivation* respectivement par rapport à x, y et z: $\partial/\partial x$, $\partial/\partial y$, $\partial/\partial z$; $U(\mathbf{r}, t)$, l'énergie d'interaction.

Dans ces conditions, l'intégration de l'équation (3.1) permet de trouver, pour des conditions initiales données ($t = 0$, $\mathbf{r} = \mathbf{r}_0$, $\dot{\mathbf{r}} = \mathbf{v}_0$), la trajectoire exacte $\mathbf{r}(t)$ du mouvement d'une particule de masse m_i et de charge e_i dans un champ de force $U(\mathbf{r}, t)$ arbitrairement donné.

Un tel mouvement correspond au *déterminisme* dit *laplacien*. Dans ce cas, la donnée précise du champ de force et des conditions initiales détermine entièrement le caractère du mouvement ultérieur de la particule. La particule « classique » se comporte comme un *point matériel*, c'est-à-dire comme un certain corps abstrait de masse m_i (chargée ou électriquement neutre) dont l'état peut être entièrement déterminé par la donnée de ses coordonnée $\mathbf{r}(x, y, z)$ ou $|\mathbf{r}|$, ϑ, φ, etc., et de l'impulsion $\mathbf{p}(p_x, p_y, p_z)$ ou p_r, p_ϑ, p_φ, etc.

En physique classique, le point matériel (représenté d'une façon imagée par une « bille ») constitue le modèle le plus simple de tout corps. En mécanique quantique, comme le disait Heisenberg, les représentations par des modèles n'ont en principe qu'un sens symbolique et constituent des analogues classiques de la théorie quantique « discrète ».

Dans le cadre d'un modèle classique, le mouvement de particules élémentaires (électrons, positrons, protons, neutrons, etc.), ainsi

que celui des atomes et des molécules, peut se décrire d'une façon suffisamment exacte si le champ de force $\overline{\mathcal{F}}$ (**r**, t) dans lequel se déplace une particule donnée est nul (la particule est animée d'un mouvement rectiligne et uniforme) ou ne subit qu'une faible variation sur une distance λ définie par la formule

$$\lambda = h/|\mathbf{p}| = h\sqrt{1-(v/c)^2}/m_{0i}|\mathbf{v}|. \qquad (3.2)$$

La distance λ dépendant de la valeur absolue de la vitesse de mouvement de la particule de masse au repos m_{0i} donnée s'appelle la *longueur d'onde de de Broglie* (de Broglie, 1924). Comme le montre la relation (3.2), $\lambda \to 0$ lorsque $v \to c$. Dans ce cas la masse de la particule $m_i = m_{0i}\,[1-(v/c)^2]^{-1/2} \to \infty$. Il en est de même quand $v < c$ si la masse au repos d'un corps est suffisamment grande ($m_{0i} \to \infty$) ou si la constante de Planck est posée nulle.

Selon la théorie de de Broglie une particule qui se déplace par inertie à la vitesse v dans un espace protégé contre l'action de tout champ de force, participe à un processus ondulatoire imaginaire caractérisé par une longueur d'onde $\lambda = h/|\mathbf{p}|$. Pour des particules dont la vitesse $v \ll c$ (particules non relativistes), la formule (3.2) peut se récrire sous une forme beaucoup plus simple:

$$\lambda = h/m_{0i}v. \qquad (3.3)$$

Les propriétés ondulatoires des particules ne se manifestent que lorsque l'ordre de la longueur d'onde λ correspond à l'échelle spatiale caractéristique de la variation du champ. Dans ce cas on observe des phénomènes typiquement ondulatoires, par exemple la diffraction et l'interférence des particules, alors que l'énergie cinétique $K = E - U(\mathbf{r})$ de la particule subit des variations substantielles par suite de son interaction avec le champ de force $U(\mathbf{r})$ sur des distances de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde λ. C'est ainsi par exemple que le mouvement d'un électron dans un atome, c'est-à-dire dans le champ coulombien du noyau, ou dans un cristal, c'est-à-dire dans le champ périodiquement variable de nombreux noyaux (carcasses ioniques), ne peut pas se décrire par l'équation (3.1). Dans la théorie quantique rigoureuse de l'atome, de la molécule ou du cristal, il ne peut être question d'aucune trajectoire déterminée $\mathbf{r}(t)$ de la particule en sens classique. A l'intérieur de tels systèmes, l'électron se comporte non comme un point matériel mais comme une onde de matière qui subit une diffraction (diffusion) et interfère avec d'autres ondes diffusées de façon cohérente suivant des lois ondulatoires bien déterminées. La diffraction des électrons, des neutrons, des atomes et des molécules sur un trajet donné du champ de potentiel $U(\mathbf{r})$ est analogue au phénomène de diffraction de la lumière de longueur d'onde $\lambda_{\text{lum}} = c/\nu$ par un trou de diamètre $d \sim \lambda_{\text{lum}}$ ou par un réseau de diffraction dont le pas d est de l'ordre de grandeur de λ_{lum}.

Les propriétés ondulatoires sont observées chez des atomes constituant les molécules, chez les nucléons faisant partie des noyaux atomiques ainsi que chez des molécules constituées d'atomes. L'étude des phénomènes de diffraction et d'interférence des particules microscopiques possédant une impulsion **p** donnée (v. § 7.1) permet de mesurer la longueur d'onde λ de de Broglie et donc de déterminer la valeur de la constante de Planck h. Toutes les expériences de ce type donnent pour la quantité h la même valeur que celle de la constante de Planck mesurée par d'autres méthodes (v. chap. 4).

Etant donné une bonne analogie qui existe entre le comportement des ondes électromagnétiques et celui des microparticules de matière dans le cas de la diffusion sur des objets de dimensions $\lambda \sim d$, on a introduit la notion d'une certaine fonction auxiliaire $\psi(\mathbf{r}, t)$, dite *fonction d'onde*, à l'aide de laquelle on peut effectuer des calculs de l'interférence et de la diffraction des particules de matière dans des champs de force correspondants.

L'énergie totale relativiste d'une particule s'exprime par

$$\varepsilon = m_{0i}c^2/\sqrt{1-(v/c)^2} + U(\mathbf{r}). \tag{3.4}$$

Pour $v \ll c$ (sinon la notion d'énergie potentielle $U(\mathbf{r})$ cesse d'avoir un sens) on a

$$\varepsilon \approx m_{0i}c^2 + m_{0i}v^2/2 + U(\mathbf{r}) = m_{0i}c^2 + E, \tag{3.5}$$

où E est l'énergie totale au sens classique.

Le mouvement d'une microparticule d'impulsion

$$\mathbf{p} = m_{0i}\mathbf{v}/\sqrt{1-(v/c)^2} \approx m_{0i}\mathbf{v} \tag{3.6}$$

peut se décrire par une onde de de Broglie monochromatique plane que l'on présente de façon purement formelle sous forme complexe:

$$\begin{aligned}\psi(\mathbf{r}, t) &= A_0 \exp\left\{-\frac{i}{\hbar}[\varepsilon t - (\mathbf{pr})]\right\} = \\ &= A_0 \exp\left[\frac{i}{\hbar}(p_x x + p_y y + p_z z)\right] \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\varepsilon t\right) = \\ &= \psi_0(\mathbf{r}) \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\varepsilon t\right) = f + ig,\end{aligned} \tag{3.7}$$

où A_0 est l'amplitude de la fonction d'onde ; f et g sont des fonctions réelles des coordonnées et du temps.

Cette expression peut s'écrire sous une autre forme:

$$\begin{aligned}\psi(\mathbf{r}, t) &= A_0 \exp[-i(\omega_\varepsilon t - \mathbf{kr})] = \\ &= A_0 \exp[i(k_x x + k_y y + k_z z)] \exp(-i\omega_\varepsilon t) = \\ &= \psi_0(\mathbf{r}) \exp[-i(\omega_0 + \omega_\varepsilon)t],\end{aligned} \tag{3.7a}$$

où $\omega_\varepsilon = \varepsilon/\hbar = \omega_0 + \omega$, $\omega_0 = m_{0i}c^2/\hbar$, $\omega = E/\hbar$ sont les fréquences angulaires du phénomène ondulatoire correspondant ; $\mathbf{k} = \mathbf{p}/\hbar$ est le *vecteur d'onde* dont la valeur absolue est égale à $2\pi/\lambda$.

On voit que lorsque $E \to 0$, la fonction d'onde fait intervenir un facteur temporel déterminé uniquement par les propriétés internes (ω_0) de la particule, car $\omega \to 0$.

Ainsi qu'on l'a dit plus haut, la fonction d'onde est une forme mathématique auxiliaire servant à déterminer la *fonction de distribution* ou le *champ de distribution* de la particule dans l'espace [1]

$$w(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}, t)\psi^*(\mathbf{r}, t) = |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 = \\ = |\psi_0(\mathbf{r})|^2 = f^2 + g^2. \quad (3.8)$$

Il s'ensuit en particulier de l'expression (3.8) qu'une particule ayant une impulsion $\mathbf{p} = \mathrm{C^{te}}$ déterminée avec précision « s'étend » uniformément dans tout l'espace, c'est-à-dire n'est pas localisée en un point déterminé de l'espace car pour une telle particule

$$w(\mathbf{r}, t) = |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 = |A_0|^2 = \mathrm{C^{te}}.$$

Ainsi, si l'impulsion d'une particule est connue exactement (c'est-à-dire si $\Delta p_x = \Delta p_y = \Delta p_z = 0$), la valeur de sa coordonnée est complètement indéterminée ($\Delta x = \Delta y = \Delta z = \infty$). Il est clair qu'un tel état de la particule est une abstraction mathématique, car dans tout cas réel il existe toujours un certain degré de localisation de la particule au voisinage d'un certain point (ou des points) de l'espace, mais alors c'est l'impulsion de la particule qui n'est pas exactement déterminée. La fonction d'onde d'un tel état de la particule que l'on appelle *paquet d'onde* revêt la forme

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \int_{-\infty}^{\infty} \psi(\mathbf{p}) \exp\left\{-\frac{i}{\hbar}[\varepsilon_p t - (\mathbf{pr})]\right\} d\mathbf{p}, \quad (3.9)$$

c'est-à-dire que $\psi(\mathbf{r}, t)$ représente le développement de la fonction d'onde $\psi(\mathbf{p})$ en intégrale de Fourier suivant les ondes monochromatiques planes (3.6). Ici, $\psi(\mathbf{p})$ est une fonction qui caractérise la répartition de l'amplitude de l'onde monochromatique suivant les impulsions $\mathbf{p}$. Ceci signifie que le paquet d'onde qui décrit dans le langage ondulatoire le mouvement d'une particule réelle peut être représenté par une superposition d'un nombre infiniment grand d'ondes planes (fig. 3.1). Selon la théorie des intégrales de Fourier la fonction $\psi(\mathbf{p})$ peut s'exprimer par l'intermédiaire de $\psi(\mathbf{r}, t)$:

$$\psi(\mathbf{p}) = \int_{-\infty}^{\infty} \psi(\mathbf{r}, t) \exp\left\{\frac{i}{\hbar}[\varepsilon_p t - (\mathbf{pr})]\right\} d^3r, \quad (3.10)$$

où $d^3r \equiv d\mathbf{r} \equiv d\tau$ est un élément de volume.

---

[1] Comme on l'apprend en électrodynamique, la densité d'énergie des ondes lumineuses dans le vide est donnée par $w_{em} = (\mathscr{E}^2 + \mathscr{H}^2)/8\pi$, où $\overline{\mathscr{E}}$ et $\overline{\mathscr{H}}$ sont les vecteurs intensités des champs électrique et magnétique. Ainsi, la partie réelle f et la partie imaginaire g de la fonction ψ sont les analogues de $\mathscr{E}$ et $\mathscr{H}$.

Ainsi, les transformations de Fourier, directe et inverse, représentent des *opérateurs intégraux* qui permettent de passer de la fonction d'onde ψ (**r**) donnée dans l'espace des coordonnées à la fonction d'onde ψ (**p**) donnée dans l'« espace » des impulsions et vice versa. La fonction d'onde ne représente donc pas une onde ordinaire qui peut se propager seulement dans l'espace des coordonnées ordinaire. Ceci signifie que dans un *espace multidimensionnel* (*espace des configurations*) les ondes ψ doivent être considérées seulement comme des *ondes de probabilité*.

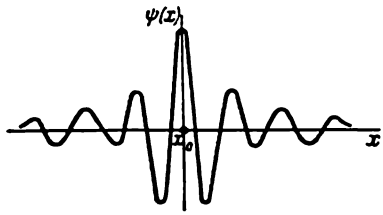


Fig. 3.1

De plus, étant donné la liaison directe entre les deux représentations des fonctions d'onde: en coordonnées et par impulsion, il n'est pas nécessaire en mécanique quantique de donner à la fois les valeurs de ψ (**r**) et de ψ (**p**). Pour une description complète de l'état d'une microparticule il suffit de donner la fonction d'onde dans l'une des représentations indiquées: ψ (**r**) ou ψ (**p**).

Les paquets d'ondes qui se succèdent périodiquement peuvent se représenter par un développement en série de Fourier suivant les ondes monochromatiques. Par exemple, dans le cas où la particule est animée d'un mouvement à une dimension suivant l'axe x, la fonction d'onde a la forme

$$\psi(x, t) = \sum_{\omega} a_{\omega} \cos(\omega t - k_x x), \tag{3.11}$$

où a_{ω} sont les coefficients du développement qui caractérisent la contribution apportée par des harmoniques distincts; $k_x = 2\pi/\lambda$ est le *nombre d'ondes*.

Le maximum principal de cette fonction pour $a_{\omega} > 0$ se situe au point $t = 0$ et $x = 0$, ce qui signifie qu'en ce point a lieu l'interférence positive de tous les harmoniques. La localisation du paquet d'ondes se caractérise à tout instant $t \neq 0$ par la position du maximum principal pour lequel on a

$$d(\omega t - k_x x)/d\omega = 0. \tag{3.12}$$

On en tire l'expression pour la *vitesse de groupe* de déplacement du paquet d'ondes:

$$v_{gr} = x/t = d\omega/dk = dE/dp. \tag{3.13}$$

Si la variation de l'énergie de la particule est liée à l'action d'une force $\overline{\mathcal{F}} = d\mathbf{p}/dt$, alors $dE = \overline{\mathcal{F}}d\mathbf{x}$. Par suite

$$dE = (d\mathbf{p}/dt)\, d\mathbf{x} = \mathbf{v}d\mathbf{p} = vdp,$$

parce que le sens de la vitesse et le sens de variation de l'impulsion coïncident. Il s'ensuit que la vitesse de groupe v_{gr} du paquet d'ondes est égale à la vitesse v de la particule.

La *vitesse de phase* de propagation de l'onde de de Broglie a pour valeur

$$v_{ph}(\omega, \mathbf{p}) = \lambda(\mathbf{r})/T = \omega/\mathbf{k}(\mathbf{r}) = \varepsilon/p(\mathbf{r}). \tag{3.14}$$

Comme $\omega = \varepsilon/\hbar = m_i c^2/\hbar$ et $\mathbf{k} = p/\hbar = m_i v/\hbar$, on a $v_{ph} = c^2/v > c$, c'est-à-dire que pour les ondes de de Broglie $v_{ph} > c$. Cette conclusion n'est pas en contradiction avec la théorie de la relativité, car l'onde de de Broglie ne peut être assimilée ni à un transfert de « signaux », ni à un transfert d'énergie [1]. Elle ne doit être considérée que comme une onde de probabilité fictive (immatérielle) ou comme une « onde de phase qui pilote le transfert d'énergie » (de Broglie, 1923).

§ 3.2. Relation d'incertitude de Heisenberg

Les ondes de de Broglie se dispersent même dans le vide, c'est-à-dire que les paquets d'ondes « s'étalent » avec le temps. Il est évident que des microparticules réelles ne subissent dans ce cas aucun changement d'état. Un tel comportement du champ de répartition $w(\mathbf{r}, t)$ d'une particule libre (*effet d'étalement*) est dû à un des principes les plus fondamentaux qui régit le comportement de toutes les microparticules, à savoir le principe d'indétermination ou d'incertitude (Heisenberg, 1927). Selon ce principe on ne peut pas connaître avec une précision totale à la fois les valeurs de certaines paires de grandeurs physiques complémentaires, caractérisant l'état d'une microparticule, telles que les coordonnées x, y, z et les composantes de l'impulsion p_x, p_y, p_z, l'énergie E dans un certain état et la durée de vie dans cet état $\Delta t = \tau$. D'après Heisenberg les incertitudes sur l'état d'une particule Δx, Δy, Δz, Δp_x, Δp_y, Δp_z, ΔE, Δt, etc., ne s'expliquent pas par le fait qu'on ne sait pas mesurer exactement une coordonnée, une impulsion, une énergie ou un intervalle de temps, mais sont dues à la nature elle-même du monde microscopique liée aux propriétés ondulatoires de la matière. Ces incertitudes sont liées par les relations suivantes:

$$\Delta x \Delta p_x \geqslant \hbar, \tag{3.15}$$

$$\Delta y \Delta p_y \geqslant \hbar, \tag{3.16}$$

$$\Delta z \Delta p_z \geqslant \hbar, \tag{3.17}$$

$$\Delta E \Delta t \geqslant \hbar. \tag{3.18}$$

Ces relations montrent que plus élevée est la précision avec laquelle on cherche à localiser une particule en l'obligeant à passer

[1] Pour les photons dans le vide, $v = c$ et $v_{ph} = c^2/c = c$.

par une fente étroite de largeur Δx, plus grand sera l'« étalement » de l'impulsion de la particule dû à la diffraction de l'onde par cette fente, car d'après (3.15) $\Delta p_x \geqslant \hbar/\Delta x$.

Comme on l'apprend en optique, la diffraction par un diaphragme de diamètre d entraîne un flou d'une onde électromagnétique plane d'un angle

$$\theta \approx \lambda_{\text{lum}}/d. \tag{3.19}$$

Lorsqu'une particule est diffusée de l'angle θ, son impulsion varie de $\Delta p_x = p_x \operatorname{tg} \theta$. Si l'angle $\theta \ll 1$, on a $\Delta p_x \approx p_x \theta$.

Il résulte de la formule de de Broglie (3.3) que $\Delta p_x = \hbar\theta/\lambda$. En introduisant cette valeur de Δp_x dans la relation d'incertitude (3.15), on obtient l'expression pour l'angle de diffraction $\theta \geqslant \lambda/\Delta x$ analogue à (3.19). Cette quantité détermine la largeur du maximum de diffraction lors de la diffusion d'une onde de de Broglie. Plus grande est l'énergie d'une particule, plus petite est la longueur d'onde λ et plus faible est la diffraction de cette particule par la fente de largeur donnée Δx. Dans le cas de très hautes énergies, lorsque $\lambda \ll \Delta x$, le mouvement de la particule peut se décrire dans le cadre de la mécanique classique ordinaire de même qu'en optique on peut pour $\lambda_{\text{lum}} \ll d$ se contenter de l'approximation de l'optique géométrique.

Ainsi qu'il ressort de la formule (3.18), pour déterminer une énergie à ΔE près, un intervalle de temps Δt non inférieur à $\hbar/\Delta E$ est nécessaire. La valeur de l'intervalle de temps Δt intervenant dans (3.18) a également le sens de la durée de vie τ d'un système quantique dans un état excité donné. Plus court est τ, plus large est l'intervalle occupé par la bande d'énergie dans laquelle peut se trouver une particule dans un champ de force donné. Puisque suivant l'hypothèse de la discontinuité de l'énergie (Planck, 1900)

$$E = \hbar\omega, \tag{3.20}$$

on a $\Delta E = \hbar\Delta\omega$ et la formule (3.18) peut se récrire sous la forme

$$\Delta\omega\Delta t \approx 1. \tag{3.21}$$

C'est la « relation d'incertitude » classique (« radio-électrique ») qui lie la durée Δt de l'enveloppe du paquet d'ondes d'un signal électromagnétique (durée de l'impulsion) à la bande de fréquences $\Delta\omega$ qui composent le paquet d'ondes. Pour les ondes électromagnétiques, la vitesse de phase dans le vide ne dépend pas de la fréquence et est égale à la vitesse de la lumière. C'est pourquoi toutes les composantes du paquet d'ondes se déplacent en phase et la forme du paquet d'ondes reste inchangée.

Comme il est indiqué précédemment, le comportement des ondes de de Broglie est tout différent : dans le vide, c'est-à-dire en l'absence de tout champ de force, on observe l'effet d'« étalement » des paquets d'ondes. Si à l'instant $t = 0$ le centre de gravité d'un

paquet d'ondes se trouvait au point $x = x_0$ et la fonction d'onde avait la forme $\psi(x_0, 0)$, à un instant $t > 0$ le degré d'« étalement » de la particule Δx serait plus grand, c'est-à-dire que la forme de la fonction d'onde et donc celle de la fonction de distribution $w(x, t) = |\psi(x, t)|^2$ ne resterait pas inchangée (fig. 3.2, *a*).

Supposons que ceci ne se produise pas, alors la largeur Δx_0 du paquet d'ondes qui caractérise le degré de sa localisation devrait rester inchangée (fig. 3.2, *b*). Comme la vitesse de mouvement du « centre de gravité » du paquet d'ondes s'exprime par

$$v_0 = (x - x_0)/t,$$

et l'étalement des vitesses à l'instant t se caractérise par l'inégalité

$$v_{max} = [(x - x_0 + \Delta x_0)/t] > v > [(x - x_0 - \Delta x_0/t] = v_{min},$$

l'incertitude sur la vitesse a pour valeur

$$\Delta v = 2\Delta x_0/t.$$

On en tire pour l'incertitude sur l'impulsion

$$\Delta p_x = 2m_i\Delta x_0/t. \qquad (3.22)$$

Si l'on considère un intervalle de temps suffisamment grand (à la limite $t \to \infty$), on a $\Delta p_x \to 0$ pour $\Delta x_0 = C^{te}$.

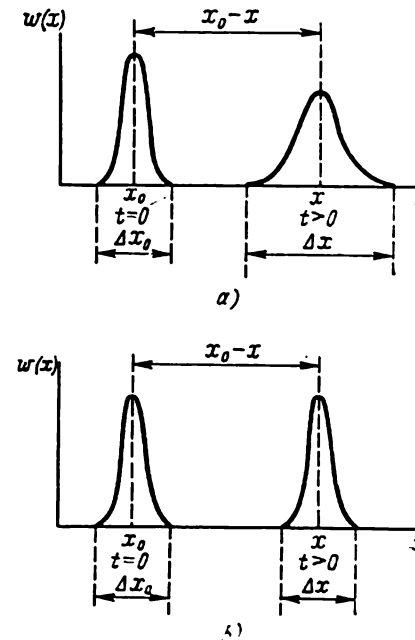


Fig. 3.2

Ainsi, l'« étalement » de la valeur de l'impulsion doit diminuer avec le temps et devenir infiniment petit pour $t \to \infty$ quelle que soit la valeur finie de Δx_0. Mais ceci est en contradiction avec le principe d'incertitude (3.15). On doit donc conclure que l'effet d'« étalement » des paquets d'ondes de de Broglie découle non seulement de la fonction $v_{ph}(\omega)$ même pour le vide, mais également de la relation d'incertitude de Heisenberg. Estimons la valeur de cet « étalement » en utilisant la relation (3.15):

$$\Delta p_x \Delta x = [m_i(\Delta x_0 + \Delta x)\Delta x/t] \approx \hbar. \qquad (3.23)$$

Pour $\Delta x_0 \ll \Delta x$

$$\Delta x = \sqrt{\hbar t/m_i}. \qquad (3.24)$$

Pour un électron ($m_i = m_{0e}$), même pendant un temps égal à 10 ns (10^{-8} s), on a $\Delta x \approx 2{,}6$ µm (c'est-à-dire que $\Delta x \gg r_e$). Si l'on considère le mouvement d'une microparticule de masse $m_i \approx 1$ g

pendant une année ($t = 3{,}5 \cdot 10^7$ s), l'« étalement » du paquet d'ondes n'excédera pas $2 \cdot 10^{-12}$ m.

Ainsi pour une microparticule l'« étalement » des paquets d'ondes dans le vide que laisse prévoir la relation d'incertitude est si grand par rapport aux dimensions caractéristiques de la microparticule elle-même [1] qu'on doit conclure que la description à l'aide d'un paquet d'ondes de de Broglie est inapplicable au mouvement des microparticules libres dans le vide. L'état d'une microparticule dans le vide se décrit généralement par une onde monochromatique (plane ou sphérique). Comme cela a été montré plus haut, un tel état de la particule ($\Delta p_x = 0$) se caractérise en vertu du principe d'incertitude par l'« étalement » sur tout l'espace ($\Delta x = \infty$). Un modèle (purement symbolique) de la microparticule peut être constitué dans ce cas par un point matériel en mouvement par inertie. L'utilisation de la fonction d'onde $\psi(x, t)$ pour la description du mouvement d'une particule dans un espace où ne règne aucun champ ou dans un champ de force $U(x)$ faiblement variable sur la longueur d'onde $\lambda = 2\pi\hbar/p$ n'est pas nécessaire dans ces cas parce qu'elle conduit soit à l'étalement de la particule sur tout l'espace pour $p_x = \text{C}^{\text{te}}$, soit à un résultat qui, physiquement, n'a pas de sens, à l'effet d'« étalement » si la fonction d'onde représente un paquet d'ondes. Pour des macroparticules dont la masse est supérieure de plusieurs ordres de grandeur à celle des microparticules, l'« étalement » est si petit devant les dimensions de la particule qu'il peut être négligé. De telles particules se comportent classiquement. Le principe d'incertitude est tout à fait étranger à des particules macroscopiques.

Les relations (3.15) à (3.17) peuvent s'écrire sous une forme plus générale

$$\Delta q \Delta p \geqslant \hbar, \tag{3.25}$$

où Δq et Δp sont respectivement la coordonnée généralisée et l'impulsion qui lui est complémentaire (conjuguée).

On a par exemple la relation

$$\Delta\varphi_z \Delta P_z \geqslant \hbar, \tag{3.26}$$

où $\Delta\varphi_z$ est l'incertitude sur l'angle azimutal (angle de rotation dans le plan xy) ; ΔP_z, l'incertitude sur la z-ième composante du moment cinétique de la microparticule.

Certains des physiciens ont tenté de lier au principe d'incertitude de Heisenberg la possibilité de la non-observation du *principe de causalité* dans les systèmes microscopiques, en avançant pour de tels systèmes le *principe d'indéterminisme*. Or, une telle manière de raisonner est sans fondement. Le principe d'incertitude n'est qu'une

---

[1] En physique quantique, parler du rayon d'une microparticule comme d'une quantité rigoureusement déterminée n'a pas de sens.

expression mathématique du fait de la réalité objective que les notions de grandeurs physiques (telles par exemple que la coordonnée et l'impulsion) communément admises en physique classique ne peuvent s'appliquer aux microobjets que dans une mesure limitée, c'est-à-dire avec une certaine approximation. Les processus d'interaction faisant intervenir des microparticules, ainsi que les processus se déroulant à l'intérieur des systèmes microscopiques eux-mêmes (noyaux atomiques, atomes, molécules), ne peuvent pas se décrire à l'aide de modèles mécaniques concrets. Les lois qui régissent ces processus à l'échelle microscopique sont qualitativement différentes de celles de la mécanique classique. L'absence de modèles clairs du monde microscopique a conduit au concept de microparticule comme un certain « hybride » possédant les propriétés d'une particule et celles d'une onde. Une telle *dualité onde-corpuscule* n'est évidemment qu'un procédé qu'on est amené à utiliser pour la description du monde microscopique, une sorte de dédoublement des *notions* relatives à cet univers que nos sens ne permettent pas de percevoir directement. Le fait est que nos connaissances sur la nature de divers objets microscopiques qui constituent certes un tout unique ne sont pas encore complètes, ce qui explique le nom de « onde-corpuscule » que l'on donne de façon purement conventionnelle à ce tout. L'impossibilité de prédire exactement la trajectoire d'une particule ou la variation dans le temps de son impulsion après l'interaction de la particule avec un champ de force à petite échelle donné ne signifie nullement qu'on attribue à l'électron ou à une autre microparticule une « liberté de volonté » mais veut dire seulement que ces objets obéissent à d'autres lois physiques, qu'ils possèdent d'autres caractéristiques physiques, par exemple, une fonction d'onde $\psi(x, t)$ et non une coordonnée $x(t)$ comme une fonction du temps. Or, la donnée de la fonction d'onde à l'instant initial $t = 0$, c'est-à-dire de $\psi(x_0, 0)$ détermine entièrement au sens de la mécanique quantique le comportement ultérieur de la particule de même que la donnée des coordonnées et des impulsions à l'instant initial détermine la trajectoire d'une particule « classique » dans un champ de force donné. Une seule différence consiste en ce que pour une macroparticule on peut prédire la forme des fonctions $x(t)$ et $p(t)$, alors que pour une microparticule seulement la forme de la fonction de distribution, c'est-à-dire calculer la probabilité $w(x, t)\,dx$ ou $w(p, t)\,dp$ de localisation de la particule dans un certain intervalle de coordonnées (de x à $x + dx$) ou d'impulsions (de p à $p + dp$). Aussi, les prédictions relatives au comportement des microparticules ont-elles toujours un caractère probabiliste.

Si la fonction de répartition $w(x_0, 0)$ de l'état initial d'une particule est connue, la fonction de distribution $w(x, t)$ peut se déterminer univoquement par résolution d'une équation différentielle du premier ordre par rapport au temps (v. § 3.3) qui remplace pour les microparticules l'équation du mouvement (3.1). Le prin-

cipe de causalité exige qu'en connaissant l'état initial d'une particule on puisse prédire son comportement à l'avenir.

De ce qui précède nous pouvons conclure qu'en mécanique quantique (ondulatoire) le principe de causalité reste valable. Mais dans ce cas, le déterminisme a un autre caractère, *probabiliste*, ce qui confirme une fois de plus qu'on ne peut pas étendre aux systèmes microscopiques les *concepts mécaniques* de la physique classique. Selon une expression exacte et imagée de V.I. Lénine, la reconnaissance des éléments invariables quelconques, de « l'essence immuable des choses, » etc., n'est pas un matérialisme mais un matérialisme *métaphysique*, c'est-à-dire antidialectique. Quant à la méthode dialectique, elle exige l'abandon de conceptions classiques lors de la description des systèmes microscopiques dont les échelles spatio-temporelles et les propriétés physiques diffèrent radicalement des propriétés des corps macroscopiques auxquels nous avons affaire dans la vie quotidienne, dans les industries et en laboratoire et qui se décrivent par le modèle du point matériel. La mécanique quantique est justement la branche de la physique qui permet de décrire et de prédire avec une précision suffisante le comportement de particules aux échelles moléculaire, atomique et subatomique. De l'équation quantique relativiste de Dirac (v. § 1.3) il résulte la possibilité de création et d'annihilation de paires particule-antiparticule. Il est évident que rien de pareil ne pourrait se produire si la microparticule était représentée par une certaine petite « bille » qui se décrit entièrement par la donnée de six nombres (x, y, z, p_x, p_y, p_z) et ne présente aucune autre propriété.

§ 3.3. Equation de Schrödinger

Si une microparticule se déplace dans un certain champ de force U (r), sa vitesse de phase v_{ph} varie continuellement, ce qui conduit à un phénomène analogue à la réfraction d'une onde électromagnétique dans un milieu à indice de réfraction variable n (r). La liaison entre le caractère du champ de force et l'état de la microparticule peut se déterminer à partir de l'équation fondamentale de la mécanique quantique qui est l'*équation de Schrödinger* (Schrödinger, 1926). Cette équation est impossible à établir d'une façon rigoureuse de même qu'on n'établit pas les équations du mouvement des particules macroscopiques de Newton ou les équations de Maxwell pour le champ électromagnétique. Pourtant, en utilisant l'expression (3.7) pour la fonction d'onde ψ (r, t), on peut établir la relation entre la fonction d'onde et le champ de force U (r) sous forme de l'équation de Schrödinger.

Dérivons la fonction ψ par rapport au temps, il vient

$$\partial\psi/\partial t = -(i/\hbar)(E+\hbar\omega_0)\psi = \\ = -(i/\hbar)(E+\hbar\omega_0)\psi_0(\mathbf{r})\exp\left[-\frac{i}{\hbar}(E+\hbar\omega_0)t\right], \quad (3.27)$$

d'où

$$E + \hbar\omega_0 = i\hbar \frac{1}{\psi} \frac{\partial\psi}{\partial t}. \tag{3.28}$$

Dérivons maintenant la fonction ψ deux fois par rapport à x, ce qui donne

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} = \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 p_x^2\psi. \tag{3.29}$$

Les expressions pour $\partial^2\psi/\partial y^2$ et $\partial^2\psi/\partial z^2$ ont une forme analogue. On en tire

$$p_x^2 = -\hbar^2 \frac{1}{\psi} \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}, \tag{3.30}$$

$$p_y^2 = -\hbar^2 \frac{1}{\psi} \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}, \tag{3.31}$$

$$p_z^2 = -\hbar^2 \frac{1}{\psi} \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}. \tag{3.32}$$

L'énergie totale de la particule a pour expression

$$\varepsilon \approx m_{0i}c^2 + m_{0i}v^2/2 + U(\mathbf{r}) = m_{0i}c^2 + E. \tag{3.33}$$

Dans ce cas l'énergie cinétique de la particule s'écrit:

$$K = p^2/2m_i = (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/2m_i. \tag{3.34}$$

La longueur d'onde de de Broglie $\lambda(\mathbf{r})$ peut s'exprimer en tout point $\mathbf{r}$ du champ de force $U(\mathbf{r})$ par l'énergie totale au sens de la physique classique (non relativiste):

$$E = \varepsilon - m_{0i}c^2 \tag{3.35}$$

et par l'énergie potentielle $U(\mathbf{r})$

$$E = K + U(\mathbf{r}), \tag{3.36}$$

$$\lambda(\mathbf{r}) = 2\pi\hbar/\sqrt{2m_{0i}K} = 2\pi\hbar/\sqrt{2m_{0i}[E - U(\mathbf{r})]}. \tag{3.37}$$

Dans le cas non relativiste, le terme $\hbar\omega_0$ figurant dans (3.28) peut être négligé. Alors, en reportant l'expression (3.28) dans le premier membre de l'équation (3.36) et l'expression (3.34) dans son second membre, on obtient en tenant compte de (3.30), (3.31), (3.32) et en posant $U(\mathbf{r}) = 0$, l'*équation de Schrödinger*

$$i\hbar \frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m_{0i}} \nabla^2\psi, \tag{3.38}$$

où $\nabla^2 \equiv \Delta \equiv \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$ est l'opérateur de Laplace en coordonnées cartésiennes [1].

---

[1] En coordonnées sphériques (r, ϑ, φ) on a

$$\Delta \equiv \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2 \sin\vartheta} \frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta \frac{\partial}{\partial\vartheta}\right) + \frac{1}{r^2 \sin\vartheta} \frac{\partial}{\partial\varphi^2}.$$

Sous sa forme la plus compacte, l'équation d'onde de Schrödinger qui fait intervenir un temps s'écrit :

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}\psi, \tag{3.38a}$$

où $\hat{H} \equiv -(\hbar^2/2m_{0i})\Delta + \hat{U}(\mathbf{r})$ est l'opérateur d'Hamilton (hamiltonien) pour une particule dans lequel le premier terme est l'opérateur d'énergie cinétique $\hat{K}(\mathbf{p})$ et le second, l'opérateur d'énergie potentielle $U(\mathbf{r})$ [1].

L'équation de Schrödinger de la forme (3.38) ou (3.38a) est dite *équation d'onde de Schrödinger*. Si dans cette équation on substitue à ψ sa valeur (3.7) et à $\partial\psi/\partial t$ sa valeur (3.27), la variation en fonction du temps se trouve éliminée et on obtient une équation dite *équation de Schrödinger stationnaire* (ou *d'amplitude*) [2] :

$$\hat{H}\psi_0(\mathbf{r}) = E\psi_0(\mathbf{r}), \tag{3.39}$$

ou encore

$$\Delta\psi_0(\mathbf{r}) + (2m_{0i}/\hbar^2)[E - U(\mathbf{r})]\psi_0(\mathbf{r}) = 0. \tag{3.39a}$$

Soulignons une fois de plus que les formules ci-dessus ne constituent pas une démonstration ou un établissement de l'équation de Schrödinger. C'est seulement la comparaison des résultats des expériences avec le comportement des microparticules dans des champs de force prévu par l'équation de Schrödinger qui peut prouver la validité de cette équation.

L'équation de Schrödinger est une équation différentielle homogène du second ordre. Ceci signifie que la fonction d'onde ψ_0 se détermine à partir de (3.39) à un facteur constant arbitraire près dont la valeur peut être trouvée en utilisant la condition de normalisation de la fonction d'onde :

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_0\psi_0^* \, d\tau = \int_{-\infty}^{\infty} |\psi_0(\mathbf{r})|^2 \, d^3r = 1, \tag{3.40}$$

où $d^3r \equiv d\tau = dx\,dy\,dz$ est un élément de volume et l'intégrale est étendue sur tout l'espace.

La signification physique de cette condition est que la probabilité de trouver une particule en un point quelconque de l'espace est une certitude. La fonction de distribution $w(\mathbf{r}) = |\psi_0(\mathbf{r})|^2$ doit être une fonction univoque de $\mathbf{r}$. De ce fait, la fonction $\psi_0(\mathbf{r})$ doit être une fonction univoque des coordonnées et, en vertu de la condition (3.40), elle ne doit nulle part prendre une valeur infiniment

---

[1] Cette opération se ramène à une simple multiplication de la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r}, t)$ par la fonction $U(\mathbf{r}, t)$. Le terme correspondant à l'énergie au repos $m_{0i}c^2$ est omis dans l'équation de Schrödinger non relativiste.

[2] Parfois on l'appelle encore *équation de Schrödinger en coordonnées*.

grande. Si la quantité $K = E - U(\mathbf{r})$ a une valeur finie, il s'ensuit de l'équation de Schrödinger (3.39) que le laplacien $\Delta\psi_0(\mathbf{r})$ doit lui aussi être fini, c'est-à-dire qu'aucune des dérivées secondes de ψ_0 par rapport aux coordonnées ne prend une valeur infinie. Mais ceci n'est possible que si les dérivées premières de ψ_0 par rapport aux coordonnées sont des fonctions continues. Une fonction finie dont les dérivées sont continues doit être elle-même une fonction continue des coordonnées.

Le champ de force $U(\mathbf{r})$ peut présenter des surfaces de discontinuité, mais l'exigence de continuité de la fonction d'onde reste dans ce cas en vigueur. Une particule ne peut pas pénétrer dans la région où $U(\mathbf{r}) \to \infty$. C'est pourquoi on a ici $\psi_0 = 0$. Puisqu'en vertu de la condition de continuité, la fonction d'onde doit s'annuler sur la frontière de cette région, la dérivée $d\psi_0/dt$ peut subir sur cette frontière une variation par saut.

Ainsi, en partant de la signification physique de la fonction de distribution, nous pouvons conclure qu'une solution de l'équation de Schrödinger peut être donnée non par toute fonction mathématique possible mais uniquement par celle qui satisfait à des conditions bien déterminées. Comme il résulte des raisonnements précédents, ces conditions sont au nombre de quatre. La fonction d'onde doit être : 1) *une fonction finie de* $\mathbf{r}$; 2) *une fonction univoque de* $\mathbf{r}$; 3) *une fonction continue de* $\mathbf{r}$; 4) *ses dérivées par rapport à* $\mathbf{r}$ *doivent être elles aussi des fonctions continues.* Par conséquent, une fonction d'onde constituant une solution de l'équation de Schrödinger ne doit présenter ni des discontinuités, ni des cassures dans tout le domaine considéré de variation des coordonnées. La forme de la fonction $U(\mathbf{r})$ détermine les valeurs de l'énergie E auxquelles correspondent des solutions de l'équation de Schrödinger satisfaisant aux conditions sus-indiquées. Comme il sera montré plus loin, toutes ces conditions peuvent être satisfaites soit pour toutes valeurs du paramètre E, soit uniquement pour ses valeurs discrètes et ceci suivant la forme du champ de force. Il se peut également que les valeurs de E soient discrètes dans un domaine de variation de la fonction $U(\mathbf{r})$ et continues dans un autre.

Les valeurs de l'énergie E pour lesquelles l'équation de Schrödinger possède des solutions satisfaisant aux conditions aux limites et à la signification physique de la fonction de distribution $w(\mathbf{r})$ sont appelées *valeurs propres* (*nombres caractéristiques*) de l'équation de Schrödinger. L'ensemble des valeurs propres E_i ($i = 1, 2, 3, \ldots, (g-1), g$) constitue le *spectre de valeurs propres* de l'équation de Schrödinger. Suivant le caractère de la fonction $U(\mathbf{r})$, ce spectre peut être *discret*, *continu* ou *mixte*. Les fonctions d'onde $\psi_{0i}(\mathbf{r})$ qui constituent des solutions de l'équation de Schrödinger pour des valeurs propres de l'énergie E_i sont appelées *fonctions propres* (*fondamentales*) de l'équation de Schrödinger. Si pour une même valeur propre E_i il existe plusieurs (par exemple g) fonctions propres ($\psi_{0i}^{(1)}, \psi_{0i}^{(2)}, \psi_{0i}^{(3)}, \ldots, \psi_{0i}^{(g)}$), ceci signifie qu'un tel état

quantique est *dégénéré*. Lorsque $g > 1$, on dit que la *dégénérescence* est *de multiplicité* g. Chacune des fonctions d'onde propres non dégénérées est une solution indépendante de l'équation de Schrödinger. Cette propriété d'indépendance (d'incompatibilité) des solutions de l'équation de Schrödinger est désignée sous le nom d'*orthogonalité* des fonctions d'onde. Mathématiquement, cette propriété s'exprime par le fait qu'entre les différentes fonctions d'onde, par exemple entre la fonction $\psi_{0i}(\mathbf{r})$ correspondant à $E = E_i$ et la fonction $\psi_{0k}(\mathbf{r})$ correspondant à $E = E_k$, il n'y a aucune corrélation, c'est-à-dire que l'intégrale, prise sur tout l'espace, du produit de $\psi_{0i}(\mathbf{r})$ par la fonction complexe conjuguée $\psi^*_{0k}(\mathbf{r})$ est nulle si $i \neq k$:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_{0i}(\mathbf{r})\, \varphi^*_{0k}(\mathbf{r})\, d^3r = 0. \tag{3.41}$$

La condition de normalisation (3.40) et la condition d'orthogonalité (3.41) des fonctions d'onde sont généralement réunies en une seule *condition dite condition d'orthonormalisation*:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_{0i}(\mathbf{r})\, \psi^*_{0k}(\mathbf{r})\, d^3r = \delta_{ik}, \tag{3.42}$$

où δ_{ik} est le *symbole de Kronecker* ($\delta_{ik} = 1$ pour $i = k$; $\delta_{ik} = 0$ pour $i \neq k$).

L'ensemble de toutes les fonctions d'onde propres de l'équation de Schrödinger pour une valeur donnée de $U(\mathbf{r})$ est appelé *famille de fonctions d'onde*. Cette famille est dite *fermée* si toute fonction d'onde qui n'appartient pas à cette famille mais satisfait aux mêmes conditions aux limites peut être développée en série suivant les fonctions d'onde propres de la famille. Si le spectre de valeurs propres E_i est continu, ce développement peut se faire à l'aide de l'intégrale de Fourier.

L'équation de Schrödinger stationnaire (3.39) peut se présenter sous la forme

$$\nabla^2\psi_0(\mathbf{r}) + (2m_{0i}K/\hbar^2)\,\psi_0(\mathbf{r}) = 0. \tag{3.43}$$

En tenant compte que $K = p^2/2m_{0i}$, on peut mettre l'équation (3.43) sous la forme suivante:

$$\nabla^2\psi_0(\mathbf{r}) + \{4\pi^2/[\lambda(\mathbf{r})]^2\}\,\psi_0(\mathbf{r}) = 0, \tag{3.44}$$

où $\lambda(\mathbf{r})$ est donné par la formule (3.37).

Dans le cas des ondes électromagnétiques $\lambda_{\text{lum}} = c(\mathbf{r})/\nu = v_{\text{ph}}/\nu$ et $\psi_0(\mathbf{r}) \to u(\mathbf{r})$ [c'est-à-dire $\mathscr{E}(\mathbf{r})$ ou $\mathscr{H}(\mathbf{r})$]. Alors, au lieu de (3.44) on obtient

$$\nabla^2 u(\mathbf{r}) + (\omega^2/v^2_{\text{ph}})\, u(\mathbf{r}) = 0. \tag{3.45}$$

Dans le vide, $v_{ph} = c$, c'est-à-dire que

$$\nabla^2 u\ (\mathbf{r}) + (\omega/c)^2\ u\ (\mathbf{r}) = 0. \tag{3.45a}$$

Ainsi, l'équation de Schrödinger est l'équation d'onde ordinaire de l'optique écrite pour des ondes dont $\lambda = h/p$, c'est-à-dire pour les ondes de de Broglie.

En électrodynamique, une variation de la densité de charge électrique en un certain point $\rho\ (\mathbf{r},\ t)$ est liée à la densité de courant (densité de flux de charge) $\mathbf{J}\ (\mathbf{r},\ t)$ en ce point par l'*équation de continuité* (loi de conservation de la charge):

$$\partial\rho\ (\mathbf{r},\ t)/\partial t + \operatorname{div} \mathbf{J}\ (\mathbf{r},\ t) = 0. \tag{3.46}$$

L'analogue de cette équation en mécanique quantique pour toutes microparticules (neutres ou électriquement chargées) est facile à obtenir à partir de (3.38). Commençons par écrire l'équation (3.38a) pour la fonction ψ^*, conjuguée complexe de ψ:

$$-i\hbar\,\frac{\partial\psi^*}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m_{0i}}\,\nabla^2\psi^* + U\psi^*. \tag{3.47}$$

Multiplions les deux membres de cette équation par ψ, l'équation (3.38) par ψ^* et soustrayons membre à membre l'expression (3.47) de l'équation (3.38). Il vient

$$i\hbar\left(\psi^*\,\frac{\partial\psi}{\partial t} + \psi\,\frac{\partial\psi^*}{\partial t}\right) + \frac{\hbar^2}{2m_{0i}}\,(\psi^*\Delta\psi - \psi\Delta\psi^*) = 0, \tag{3.48}$$

d'où

$$\frac{\partial}{\partial t}\,(\psi\psi^*) + \frac{i\hbar}{2m_{0i}}\operatorname{div}(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*) = 0, \tag{3.49}$$

ou encore

$$\partial w\ (\mathbf{r},\ t)/\partial t = -\operatorname{div}\ [(i\hbar/2m_{0i})\ (\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*)] = 0. \tag{3.50}$$

Ici, $w\ (\mathbf{r},\ t) = \psi\psi^* = |\ \psi\ (\mathbf{r},\ t)\ |^2$ est la densité de probabilité de localisation (présence) de la particule au voisinage du point $\mathbf{r}$, et

$$\mathbf{J} = (i\hbar/2m_{0i})\ (\psi\nabla\psi^* - \psi^*\nabla\psi) \tag{3.51}$$

est le *vecteur densité de flux de probabilité*.

La fonction de répartition $w\ (\mathbf{r},\ t)$ pouvant également être considérée comme la *densité moyenne des particules* et $\mathbf{J}$ comme le flux moyen de particules par unité de surface et unité de temps, l'équation

$$\partial w/\partial t + \operatorname{div} \mathbf{J} = 0 \tag{3.52}$$

doit être interprétée comme la loi de conservation du nombre de particules (plus exactement, de la masse des particules). On sait qu'en mécanique quantique relativiste la loi de conservation du nombre de particules ne s'observe pas parce que les particules peuvent s'annihiler en entrant en réaction avec les antiparticules corres-

pondantes, alors que pour $E > 2m_{0i}c^2$ elles peuvent se créer (par paires). Quant à la loi de conservation de la masse (de l'énergie) et de la charge électrique, elle est toujours observée.

En outre, il faut avoir en vue qu'une particule, telle que le photon, dont la masse au repos est nulle, est dans toutes les conditions une particule relativiste qui peut se créer et se détruire pour toutes les énergies (même aussi faibles que l'on veut). Pour $E > 2m_{0i}c^2$ toutes les particules deviennent similaires à des photons (à un champ électromagnétique). C'est pourquoi, dans le cas relativiste, il convient d'utiliser non pas l'appareil de la mécanique quantique de Schrödinger mais les méthodes de la *théorie quantique du champ* (champ électron-positron, champ nucléonique, champ mésique, etc.) et notamment la *méthode de seconde quantification* (v. chap. 4). Cette méthode consiste essentiellement à utiliser comme variables indépendantes non pas une collection de grandeurs mécaniques (**r**, **p**, E), qui caractérisent l'état des particules, mais le nombre de particules dans ces états.

En multipliant w et **J** par la masse m_{0i} d'une particule (ou par sa charge e_i), on peut obtenir une équation de continuité qui lie la densité moyenne de la substance (de la masse ou de la charge) avec la densité moyenne du flux de substance (de masse ou de charge). La signification physique de ces équations est que la variation de la densité de masse (de charge) dans une certaine région infiniment petite de l'espace est due à l'entrée ou à la sortie d'une masse (d'une charge) à travers la surface qui limite cette région.

Dans le cas où une microparticule est en outre soumise à un champ magnétique $\overline{\mathcal{H}} = \text{rot}\,\mathbf{A}$ (**A** étant le potentiel-vecteur du champ électromagnétique), la formule donnant le vecteur densité de flux de probabilité comporte un terme supplémentaire:

$$\mathbf{J} = (i\hbar/2m_{0i})\,(\psi\nabla\psi^* - \psi^*\nabla\psi) - (e_i/m_{0i}c)\,\mathbf{A}\psi\psi^* \qquad (3.53)$$

qui caractérise l'interaction de la microparticule avec le champ.

§ 3.4. Méthode quasi classique de résolution de l'équation de Schrödinger

La mécanique quantique renferme comme cas limite ($\hbar \to 0$) la mécanique classique de Newton. Les résultats obtenus à l'aide de l'équation de Schrödinger peuvent toujours être extrapolés aux systèmes macroscopiques, alors que l'extrapolation de la mécanique classique aux systèmes de dimensions atomiques et subatomiques est inadmissible. En faisant usage de l'équation de Schrödinger et de l'équation de continuité (3.52), on peut obtenir l'expression suivante

$$m_{0i}\,(d^2\bar{x}/dt^2) = \int \psi^*\,[-\partial U\,(x)\,\partial x]\psi d\tau, \qquad (3.54)$$

où $\bar{x}$ est le « centre de masse » de la microparticule (« centre de gravité » du paquet d'ondes, fig. 3.3); $[-\partial U\,(x)/\partial x]$, la composante le long de x de la force qui s'exerce sur les particules; $d\tau$, un élément de volume.

De l'expression (3.54) il résulte que le « centre de gravité » du paquet d'ondes se déplace avec une accélération déterminée par la masse de la particule et la valeur moyenne de la force exercée sur cette particule. Cette proposition est appelée *théorème des valeurs moyennes* ou *théorème d'Ehrenfest* (Ehrenfest, 1927) qui établit une sorte de pont entre la mécanique quantique et la mécanique classique.

Si dans les limites de l'« étalement » du paquet d'ondes la force est constante ou varie peu (fig. 3.3, *a*), la dérivée $\partial U(x)/\partial x$ figurant dans (3.54) sous le signe somme peut être remplacée par sa valeur au point $\bar{x}$. Alors, compte tenu de la condition (3.40), l'intégrale (3.54) devient égale à l'unité. Par conséquent, l'équation (3.54) se transforme en une équation classique ordinaire du mouvement de Newton:

$$m_{0i}\,(d^2\bar{x}/dt^2) = -\,[\partial U(x)/\partial x]_{x=\bar{x}}. \tag{3.55}$$

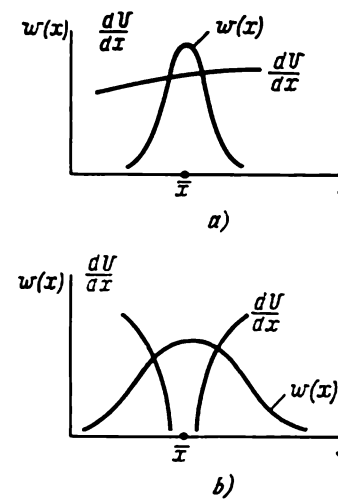


Fig. 3.3

Il est évident que des équations analogues peuvent également s'écrire pour les deux autres coordonnées cartésiennes $\bar{y}$ et $\bar{z}$.

Ainsi, le mouvement des microparticules dans des *champs de force macroscopiques* (champs faiblement dépendant des coordonnées x, y et z sur des distances de l'ordre de la longueur d'onde de de Broglie) obéit aux lois de la mécanique newtonienne qui est un cas particulier de la mécanique plus générale des particules, c'est-à-dire de la mécanique ondulatoire (quantique). Ceci est vrai pour le mouvement des électrons dans les divers tubes à rayons cathodiques, dans les analyseurs d'énergie et dans d'autres appareils électroniques à vide. L'étude des lois du comportement classique des particules chargées dans de tels champs électriques et magnétiques « à grande échelle » de différentes configurations fait l'objet du chap. 2 du présent livre.

L'expression (3.54) montre que si le champ est fortement inhomogène dans la région où la fonction de distribution $w(x, t)$ de la particule est non nulle (fig. 3.3, *b*), la mécanique classique cesse de décrire le comportement de la particule et il devient donc nécessaire de résoudre l'équation de Schrödinger de façon rigoureuse (ou approchée).

A la limite, le passage des lois plus générales de la mécanique quantique aux lois plus simples de la mécanique classique est analo-

gue au passage de l'optique ondulatoire à l'optique géométrique. En optique ondulatoire qui s'appuie sur les équations de Maxwell, les composantes $\overline{\mathscr{E}}$ (r) et $\overline{\mathscr{H}}$ (r) du champ électromagnétique se présentent généralement sous forme complexe: u (r) = a (r) exp [$i\varphi$ (r)], où a (r) et φ (r) sont respectivement l'amplitude et la phase réelles. En optique géométrique, au lieu des ondes on considère des rayons dont la marche est déterminée par le *principe de Fermat* (Fermat, 1660):

$$\int (ds/v_{\text{lum}}) = \min, \tag{3.56}$$

où ds est un élément de trajet du rayon ; v_{lum}, la vitesse de propagation de la lumière.

L'intégrale est prise sur tout le chemin du rayon. La quantité ds/v_{lum} est le temps mis par le rayon pour parcourir l'élément ds. Par conséquent, le sens du principe de Fermat est que le « chemin optique » du rayon (et donc le temps de propagation) doit avoir des valeurs minimales possibles. Mais le chemin optique détermine le déphasage sur tout le trajet du rayon. Ainsi, le principe de Fermat peut s'interpréter comme celui de différence de phase minimale lors de la propagation de la lumière (en optique géométrique, on fait intervenir l'iconale et non la phase).

En multipliant les deux membres de l'équation (3.56) par la fréquence ν, on obtient

$$\int (ds/\lambda) = \min. \tag{3.56a}$$

Ceci signifie que le trajet du rayon doit comprendre un nombre minimal de longueurs d'onde et qu'à l'approximation géométrique on ne considère que la direction de propagation correspondant au maximum principal du diagramme d'interférence (des ondes). Par conséquent, l'approximation géométrique décrira bien les lois du mouvement des flux d'énergie électromagnétique si la longueur d'onde est petite par rapport aux dimensions caractéristiques des éléments optiques. Dans ce cas, les maximums d'interférence d'ordres supérieurs (zones de Fresnel) seront très voisins du maximum principal. Ceci correspond au cas des grandes valeurs absolues de la différence de phase φ.

En mécanique classique, on utilise le *principe de moindre action* (*principe de Maupertuis*) qui exige que le produit par le temps d'une certaine quantité S appelée *action* et ayant les dimensions d'une énergie doit être minimal [1]. En mécanique classique, la trajectoire peut se déterminer à partir du principe de variation de l'intégrale suivante:

$$\delta S(x, y, z, t) = \delta \int_{t_0}^{t} \mathscr{L}(x, y, z, t)\, dt, \tag{3.57}$$

[1] En SI, les dimensions de S sont J·s.

où $\mathcal{L}(x, y, z, t) = K - U(\mathbf{r})$ est la *fonction de Lagrange* traduisant la différence entre l'énergie cinétique et l'énergie potentielle.

L'intégrale (3.57) calculée le long de la trajectoire de la particule est appelée *intégrale d'action*. Le $\mathrm{grad}_v S = \mathbf{p}$ est la quantité de mouvement, c'est-à-dire l'impulsion de la particule, et le $\mathrm{grad}_v (S/m_{0l}) = \mathbf{v}$ est sa vitesse.

En mécanique quantique, l'état d'une microparticule se décrit par la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r}, t)$ qui est solution de l'équation de Schrödinger:

$$-(\hbar^2/2m_{0l})\Delta\psi + U(x, y, z)\psi = i\hbar(\partial\psi/\partial t). \qquad (3.58)$$

Dans la méthode quasi classique de résolution de cette équation appelée également *méthode d'approximation BKW* (du nom de ses auteurs Brillouin, Kramers, Wentzel, 1926), la fonction d'onde est cherchée sous la forme

$$\psi(x, y, z, t) = a \exp(i\varphi) = \exp(iS/\hbar), \qquad (3.59)$$

c'est-à-dire qu'on admet que $S = \mathrm{C^{te}} \cdot \varphi$, où le facteur de proportionnalité est la constante de Planck $\hbar$. La phase étant une grandeur sans dimension, le facteur de proportionnalité doit avoir les dimensions d'une action. La quantité $\hbar$ constitue une échelle naturelle de l'action dans les systèmes microscopiques. Si l'on reporte l'expression (3.59) dans l'équation de Schrödinger (3.58), on obtient l'équation permettant de déterminer la fonction S:

$$-\partial S/\partial t = (\mathrm{grad}\, S)^2/2m_{0l} - (i\hbar/2m_{0l})\Delta S + U(\mathbf{r}). \qquad (3.60)$$

A l'approximation géométrique de l'optique ondulatoire correspond la condition $\lambda_{\mathrm{lum}} \to 0$ et à l'approximation quasi classique de la mécanique ondulatoire (quantique), la condition $\lambda(h/p) \to 0$. Le passage à de faibles valeurs de λ et donc à de fortes variations de la phase sur de petites distances peut s'effectuer pour toute valeur de p de façon *purement formelle* comme le passage à la condition $\hbar \to 0$. On peut donc développer, de façon formelle, la fonction d'action classique S suivant les puissances de $(\hbar/i)$ en considérant $\hbar$ comme un petit paramètre:

$$S = S_0 + (\hbar/i)S_1 + (\hbar/i)^2 S_2 + \dots \qquad (3.61)$$

En introduisant (3.61) dans (3.60), en identifiant les termes des mêmes puissances de $\hbar$ et en négligeant les petits termes contenant $\hbar^2$, on obtient

$$-\partial S_0/\partial t = [(\mathrm{grad}\, S_0)^2/2m_{0l}] + U(\mathbf{r}), \qquad (3.62)$$

$$-\partial S_1/\partial t = [(\mathrm{grad}\, S_0\, \mathrm{grad}\, S_1)/m_{0l}] + \Delta S_0/2m_{0l}. \qquad (3.63)$$

La première de ces équations coïncide avec l'*équation de Hamilton-Jacobi* de la mécanique classique, et la seconde peut être ramenée à l'équation de continuité de l'hydrodynamique classique. En

effet, en multipliant l'équation (3.63) par $w(\mathbf{r}, t) = |\psi|^2 = \exp[2S_1(t)]$ et en tenant compte que

$$\partial w/\partial t = 2(\partial S_1/\partial t)\, w,$$
$$\nabla w = 2\nabla S_1 w,$$

on obtient

$$-\partial w/\partial t = (\nabla S_0 \nabla w + w\Delta S_0) = \\ = \operatorname{div}(w\nabla S_0)/m_{0i} = \operatorname{div}(w\mathbf{v}). \quad (3.64)$$

Cette équation montre que la densité de probabilité de présence de la particule dans une certaine région de l'espace se meut dans l'espace suivant la même trajectoire que celle de la particule « classique » avec une vitesse $\mathbf{v} = \nabla S_0/m_{0i}$ perpendiculaire aux surfaces de $S_0 = C^{te}$. Ces surfaces sont des surfaces équiphases de la fonction d'onde.

Appliquons maintenant la méthode BKW pour calculer la fonction d'onde des états stationnaires de la particule en nous limitant au cas du mouvement à une dimension, c'est-à-dire en admettant que $\psi = \psi(x, t)$. Dans le cas des états stationnaires ($E = C^{te}$) la fonction d'onde prend la forme

$$\psi(x, t) = \psi_0(x) \exp(-iEt/\hbar). \quad (3.65)$$

Par conséquent la fonction d'action s'exprime par

$$S_0(x, t) = -Et + S_0'(x), \quad (3.66)$$

où $S_0'(x)$ est l'*action raccourcie* (c'est-à-dire la fonction dépendant uniquement des coordonnées).

Dans ces conditions on peut considérer que les fonctions S_1, S_2, ... sont indépendantes du temps. L'équation de Hamilton-Jacobi (3.62) donne pour ce cas

$$E = (\nabla S_0')^2/2m_{0i} + U(x), \quad (3.67)$$

D'où

$$S_0'(x) = \pm \int_0^x \sqrt{2m_{0i}[E - U(x)]}\, dx = \pm \int_0^x p(x)\, dx, \quad (3.68)$$

où $p(x) = \sqrt{2m_{0i}[E - U(x)]}$ est l'expression ordinaire pour l'impulsion « classique » de la particule en fonction des coordonnées.

Déterminons la fonction S_1 à partir de l'équation (3.63). Puisque S_1 ne dépend pas du temps, on peut écrire

$$(dS_0'/dx)(dS_1/dx) + (d^2S_0'/dx^2)/2 = 0, \quad (3.69)$$

ou encore

$$(dS_1/dx) = -(d^2S_0'/dx^2)/2\,(dS_0'/dx) = -(dp/dx)/2p, \quad (3.70)$$

d'où

$$S_1 = -(\ln p_x)/2 + C^{te} = \ln p_x^{-1/2} + C^{te}. \qquad (3.71)$$

Puis, en portant (3.71) dans (3.61) et (3.59), on obtient une expression approchée (aux termes du premier ordre en paramètre $\hbar$ près) de la fonction d'onde

$$\psi_0(x) = [C_1/\sqrt{p(x)}]\exp\left[(i/\hbar)\int p(x)\,dx\right] + \\ + [C_2/\sqrt{p(x)}]\exp\left[-(i/\hbar)\int p(x)\,dx\right] \quad (E>0). \qquad (3.72)$$

$$\psi_0(x) = [C_1'/\sqrt{|p(x)|}]\exp\left[\hbar^{-1}\int |p(x)|\,dx\right] + \\ + [C_2'/\sqrt{|p(x)|}]\exp\left[-\hbar^{-1}\int |p(x)|\,dx\right] \quad (E<0), \qquad (3.73)$$

où C_1, C_2, C_1' et C_2' sont des constantes ; $1/\sqrt{p(x)} = \exp[(-\ln p_x)/2]$.

Le carré du facteur $p_x^{-1/2} \sim v^{-1/2}(x)$ caractérise la probabilité de présence de la particule dans l'intervalle de x à $x + dx$. En effet, dans le cadre de la mécanique quantique cette probabilité est proportionnelle à $|\psi_0(x)|^2\,dx \backsim dx/v(x)$, alors qu'en mécanique classique elle se détermine par le temps $dt = dx/v(x)$ de séjour d'une « particule quasi classique » dans la région de l'« espace unidimensionnel ».

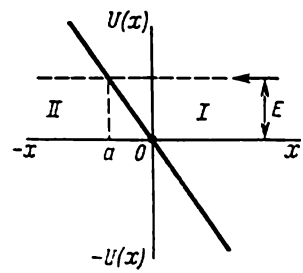


Fig. 3.4

L'expression (3.72) de la fonction d'onde correspond à la région de $E > U(x)$, où l'impulsion de la particule est une quantité réelle (fig. 3.4). Cette région d'énergie est « classiquement accessible » et la fonction d'onde a ici un caractère oscillatoire de période inversement proportionnelle à l'impulsion de la particule. La région de $E < U(x)$ est « classiquement inaccessible ». Dans cette région, l'énergie cinétique de la particule $K = E - U(x)$ est négative et donc l'impulsion $p \backsim (E - U)^{1/2}$ devient imaginaire. Les exposants des exponentielles figurant dans (3.73) seront dans ce cas réels, ce qui signifie que pour $K < 0$ les fonctions d'onde décroissent exponentiellement.

L'approximation quasi classique que nous venons de considérer est valable si le terme $i\hbar\Delta S_0/2m_{0i}$ contenant $\hbar$ est effectivement petit devant le terme $(\nabla S_0)^2/2m_{0i}$, on peut donc le négliger lorsque l'expression (3.61) est introduite dans (3.60). La condition d'applicabilité de la méthode d'approximation BKW peut donc s'écrire sous la forme

$$|i\hbar\Delta S_0/2m_{0i}| \ll (\nabla S_0)^2/2m_{0i}, \qquad (3.74)$$

ou encore, compte tenu que $\nabla S_0 = \mathbf{p}$,

$$\hbar \mid \nabla \mathbf{p} \mid \ll p^2. \tag{3.75}$$

Dans le cas du mouvement à une dimension cette condition prend la forme

$$(\hbar \mid dp/dx \mid /p^2) \ll 1, \tag{3.76}$$

ou

$$\mid d\lambda\!\!\!^{-}/dx \mid \ll 1, \tag{3.76a}$$

où $\lambda\!\!\!^{-} = \lambda/2\pi$, $\lambda(x) = 2\pi\hbar/p(x)$.

C'est la condition quantitative d'applicabilité de la méthode quasi classique de résolution de l'équation de Schrödinger. Par des mots elle peut s'exprimer ainsi : la variation de la longueur d'onde de de Broglie dans des champs de force sur des distances de l'ordre de cette longueur doit être petite. La condition d'approximation « quasi classique » (3.76) peut s'écrire sous une forme légèrement différente. Tenons compte de ce que

$$dp/dx = d\{2m_{0i}[E - U(x)]\}^{1/2}/dx = \\ = -[m_{0i}/p(x)][dU(x)/dx] \tag{3.77}$$

et introduisons (3.77) dans (3.76), il vient

$$\mid (m_{0i}\hbar/p_x^3)(dU/dx) \mid \ll 1, \tag{3.78}$$

ou encore

$$\mid \mathcal{F}(x) \mid \ll \hbar^2/m_{0i}\lambda\!\!\!^{-3}, \tag{3.78a}$$

où $\mathcal{F}(x) = -dU/dx$ est la force « classique » exercée sur une particule.

Cette condition signifie que la méthode BKW est inapplicable au voisinage des « *points de retour* » en lesquels $p_x \to 0$ ($\lambda\!\!\!^{-} \to \infty$). Dans ce cas l'énergie cinétique de la microparticule est nulle parce que pour $E = U(x)$ la particule doit s'arrêter (au sens classique) et commencer à se mouvoir dans le sens opposé. On peut donc conclure que la méthode quasi classique n'est applicable que dans le cas d'une variation suffisamment faible de l'énergie potentielle et donc de l'impulsion, d'un point à l'autre, sur une distance de l'ordre de $\lambda\!\!\!^{-}$. A remarquer que pour des microparticules de nature différente, c'est-à-dire de masse m_{0i} différente, les mots « suffisamment faible » signifient que les valeurs concrètes de dU/dx et de la vitesse de mouvement de la particule à partir desquelles la méthode BKW est applicable ou inapplicable dépendent de la masse au repos m_{0i}.

Si nous désignons par x_0 la dimension caractéristique sur laquelle le champ $U(x)$ subit une variation appréciable, la condition (3.76) peut s'écrire sous une forme simplifiée suivante :

$$\lambda\!\!\!^{-} \ll x_0. \tag{3.79}$$

Elevons au carré l'inégalité (3.79), ce qui donne

$$K = p_x^2/2m_{0i} \gg \hbar^2/2m_{0i}x_0^2. \tag{3.80}$$

Ainsi, l'énergie totale de la particule doit être suffisamment grande devant un certain paramètre énergétique quantique $\hbar^2/2m_{0i}x_0^2$ qui varie comme l'inverse de la masse au repos de la particule et du carré de l'échelle caractéristique de variation du champ de force.

Illustrons ce qui vient d'être dit par des exemples numériques. Pour un électron de masse $m_{0i} = m_{0e}$ et x_0 de l'ordre de la dimension atomique ou de la constante de réseau cristallin ($d \sim 10^{-10}$ m), le paramètre $\hbar^2/2m_{0e}d^2 \approx 10$ eV. La méthode BKW peut donc être utilisée à partir des énergies $K = 100$ eV.

Pour des particules de masse de l'ordre de celle du proton ($m_{0p} \approx 10^{-27}$ kg) et $d \sim 10^{-10}$ m, le paramètre $\hbar^2/2m_{0p}d^2 \approx 10^{-2}$ eV (c'est-à-dire de l'ordre de kT à la température ordinaire). Ici, la méthode BKW est applicable à partir de $K \geqslant 0{,}1$ eV.

Pour des processus intervenant à l'intérieur du noyau atomique ($d_N \sim 10^{-15}$ m), le paramètre $\hbar^2/2m_{0p}d_N^2 \approx 10^8$ eV, c'est-à-dire que dans ce dernier cas les méthodes quasi classiques ne sont applicables que pour des particules nucléaires dont l'énergie $K \sim 1$ GeV.

L'inapplicabilité de la méthode BKW au voisinage des points de retour exige dans ces cas de résoudre l'équation de Schrödinger par intégration exacte.

La longueur d'onde de de Broglie d'une particule peut également être comparée à une telle grandeur « classique » que le rayon de courbure R de la trajectoire. En cinématique, on établit la relation suivante entre l'accélération a de la particule, la vitesse v et le rayon de courbure de sa trajectoire R:

$$a^2 = (dv/dt)^2 + (v^2/R)^2. \tag{3.81}$$

Par suite,

$$a \geqslant v^2/R. \tag{3.82}$$

Mais de l'expression (3.78) il résulte que

$$|\hbar a/m_{0i}v^3| \ll 1, \tag{3.83}$$

où $a = |\ddot{x}| = |dU/dx|/m_{0i}$.

Si l'on reporte l'expression (3.82) dans (3.83), on obtient

$$(\hbar/m_{0i}vR) \ll 1, \tag{3.84}$$

ou

$$(\lambda\!\!\!^{-}/R) \ll 1. \tag{3.85}$$

Ainsi, pour que la méthode BKW soit applicable, la longueur d'onde de de Broglie doit être petite par rapport au rayon de courbure de la trajectoire « classique » de la particule.

§ 3.5. Lois générales du mouvement à une dimension d'une microparticule quantique

Le mouvement de la particule suivant un certain axe, par exemple l'axe x dans un champ de force à une dimension $U(x)$, est un modèle idéalisé du mouvement le plus simple d'une microparticule obéissant à l'équation de Schrödinger. Dans ce cas $\psi_0(x, y, z) \to \psi_0(x)$, $U(x, y, z) \to U(x)$ et l'équation de Schrödinger devient une équation différentielle ordinaire du deuxième ordre:

$$d^2\psi_0/dx^2 + (2m_{0i}/\hbar)\,[E - U(x)]\,\psi_0 = 0. \tag{3.86}$$

Particule libre. — Commençons par examiner l'équation de Schrödinger unidimensionnelle pour un champ de force $U(x) = C^{te}$, c'est-à-dire le cas d'une particule dite libre, correspondant à l'absence de champ de force ou autrement dit à l'invariabilité de l'énergie potentielle de la particule. L'énergie potentielle étant toujours déterminée à une constante près, en choisissant convenablement l'origine des coordonnées on peut poser $U(x) = 0$. Dans ces conditions, l'équation (3.86) devient

$$d^2\psi_0/dx^2 + (2m_{0i}/\hbar^2)\,E\psi_0 = 0. \tag{3.87}$$

Comme l'énergie cinétique d'une particule libre $K = E = m_{0i}v^2/2 > 0$, on a $(2m_{0i}/\hbar^2)\,E > 0$. Si on note $(2m_{0i}E/\hbar^2) = \mathrm{k}^2 > 0$, c'est-à-dire $\mathrm{k} = \sqrt{2m_{0i}E}/\hbar = p_x/\hbar$, l'équation de Schrödinger (3.87) s'écrira sous la forme

$$d^2\psi_0/dx^2 = -\mathrm{k}^2\psi_0, \tag{3.88}$$

où **k** est le *vecteur d'onde*.

La solution d'une telle équation différentielle est bien connue:

$$\psi_0(x) = C\exp(\pm i\mathrm{k}x) = C(\cos \mathrm{k}x \pm i \sin \mathrm{k}x), \tag{3.89}$$

où C est une constante dite de normalisation.

La période spatiale (longueur d'onde λ) de cette fonction périodique est égale à l'accroissement de la coordonnée x pour lequel la phase $\mathrm{k}x$ varie de 2π:

$$\mathrm{k}(\lambda + x) - \mathrm{k}x = 2\pi. \tag{3.90}$$

D'où

$$\lambda = 2\pi/\mathrm{k} = 2\pi\hbar/p_x. \tag{3.91}$$

Cette quantité n'est rien d'autre que la longueur d'onde de de Broglie associée à la particule. Ainsi, la solution de l'équation de Schrödinger pour $U(x) = 0$ est une onde de de Broglie monochromatique plane:

$$\psi_0(x) = C\exp(\pm ip_x x/\hbar). \tag{3.92}$$

La théorie des ondes de de Broglie est donc un cas particulier de la théorie de Schrödinger. La fonction d'onde complète revêt dans ce cas la forme suivante :

$$\psi(x, t) = C \exp[-i(Et \pm p_x x)/\hbar]. \tag{3.93}$$

Ainsi, à une même valeur de l'énergie E correspondent deux fonctions d'onde différentes :

1) une fonction d'onde $\exp[-i(Et - p_x x)/\hbar]$ représentant une onde qui se propage dans le sens des x positifs et possède une impulsion p_x orientée dans le même sens ($p_x > 0$) ;

2) une fonction d'onde $\exp[-i(Et + p_x x)/\hbar]$ qui correspond à une onde de de Broglie se propageant dans le sens opposé.

On est ici en présence d'une *double dégénérescence* si bien que la solution générale de l'équation de Schrödinger doit s'écrire sous forme de superposition de deux solutions dégénérées représentant des ondes progressives :

$$\psi_0(x) = A \exp(ikx) + B \exp(-ikx) = \\ = A \exp(ip_x x/\hbar) + B \exp(-ip_x x/\hbar), \tag{3.94}$$

où A et B sont des constantes caractérisant les amplitudes des ondes planes.

Cette solution satisfait à toutes les conditions que doivent remplir la fonction d'onde et ses dérivées, quelles que soient les valeurs de l'impulsion p, c'est-à-dire pour toutes les énergies de la particule $E = p^2/2m_{0i}$. Le spectre de valeurs propres de l'équation de Schrödinger dans le cas de la particule libre est continu.

Dans le cas du spectre continu la constante de normalisation C se détermine à partir de la condition de normalisation de la fonction delta de Dirac :

$$\int \psi_{\mathbf{p}'} \psi_{\mathbf{p}}^* \, d\tau = \delta(\mathbf{p}' - \mathbf{p}). \tag{3.95}$$

L'intégrale figurant dans (3.95) est à calculer sur tout l'espace ($d\tau \equiv d^3r = dx\,dy\,dz$). La fonction delta tridimensionnelle peut s'exprimer par l'intermédiaire du produit des fonctions delta unidimensionnelles :

$$\delta(\mathbf{p}) = \delta(p_x)\,\delta(p_y)\,\delta(p_z). \tag{3.96}$$

Cette fonction présente la propriété suivante :

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\,\delta(x)\,dy = f(0). \tag{3.97}$$

On peut le montrer à l'aide de la transformation intégrale de Fourier :

$$f(x') = (2\pi)^{-1} \int\int f(x) \exp[i(x - x')\mathrm{k}]\,dx\,dk, \tag{3.98}$$

en y posant $x' = 0$. Il vient

$$(2\pi)^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(ikx)\, dx = \delta(k),$$

$$\int \psi_{\mathbf{p}'} \psi_{\mathbf{p}}^* \, d\tau = C^2 \int \exp[i(\mathbf{p}' - \mathbf{p})\, \mathbf{r}/\hbar]\, d\tau = C^2 (2\pi\hbar)^3 \delta(\mathbf{p}' - \mathbf{p}) = 1. \tag{3.99}$$

En mettant à profit la propriété de la fonction delta ($\delta = 1$ pour $\mathbf{p} = \mathbf{p}'$, $\delta = 0$ pour $\mathbf{p} \neq \mathbf{p}'$), on en tire

$$C = (2\pi\hbar)^{-3/2}. \tag{3.100}$$

La fonction d'onde normée s'écrit

$$\psi_0(\mathbf{p}) = (2\pi\hbar)^{-3/2} \exp(i\mathbf{pr}/\hbar). \tag{3.101}$$

Dans le cas du mouvement à une dimension la fonction d'onde normée d'une particule libre prend la forme

$$\psi_0(p_x) = (2\pi\hbar)^{-1/2} \exp(ip_x x/\hbar). \tag{3.102}$$

Le carré du module de la fonction d'onde $|\psi_0(p_x)|^2$ détermine la densité de flux de probabilité $w(x)\, v_x$. Ainsi, pour un mouvement fini (à une dimension) on obtient

$$w(x)\, v_x = (2\pi\hbar)^{-1}. \tag{3.103}$$

§ 3.6. Mouvement d'une microparticule quantique dans la région d'un échelon de potentiel

Considérons le cas où une particule en mouvement le long de l'axe x est soumise à l'action d'une force retardatrice $\mathcal{F}(x)$ localisée dans la région Δx au voisinage du point $x = 0$ et dirigée dans le sens des x négatifs (fig. 3.5, *a*). Cela correspond à un champ de force $U(x) = 0$ à gauche et $U(x) = \mathrm{C^{te}}$ à droite de la région indiquée. Dans un tel cas on dit qu'au voisinage du point $x = 0$ il y a un *échelon de potentiel*, un *mur de potentiel* ou encore un *seuil de potentiel* de hauteur U_0 (fig. 3.5, *b*). Pour pouvoir trouver les solutions de l'équation de Schrödinger il est nécessaire que la fonction $U(x)$ soit donnée analytiquement.

Echelon de potentiel rectangulaire. — Pour simplifier les calculs, considérons d'abord un *échelon de potentiel rectangulaire*. A cet effet, réduisons la longueur du tronçon Δx de telle sorte que

$$\int_{-\Delta x/2}^{\Delta x/2} \mathcal{F}(x)\, dx = \mathrm{C^{te}} = U_0.$$

Pour $\Delta x \to 0$ la fonction $U(x)$ variera de manière discontinue de zéro à U_0 au point $x = 0$ (fig. 3.5, *c*). Un échelon de potentiel réel peut être approximativement considéré comme rectangulaire si la longueur d'onde de de Broglie $\lambda \gg \Delta x$.

Pour la région de $x \leqslant 0$ (région *I*), $U(x) = 0$ et l'équation de Schrödinger a la même forme que dans le cas d'une particule libre, c'est-à-dire la forme (3.88), où $k^2 = k_1^2 = 2m_{0i}E/\hbar^2$. Dans ces conditions la fonction d'onde s'écrit

$$\psi_0^{\mathrm{I}}(x) = A_1 \exp(ik_1x) + B_1 \exp(-ik_1x). \quad (3.104)$$

Pour la région $x \geqslant 0$ (région *II*), la solution dépend du rapport E/U_0. Si $E < U_0$, on a

$$d^2\psi_0/dx^2 = k_2^2\psi_0, \quad (3.105)$$

où $k_2^2 = 2m_{0i}(U_0 - E)/\hbar^2 > 0$.

La solution de cette équation est une fonction non périodique (exponentielle):

$$\psi_0^{\mathrm{II}}(x) = A_2 \exp(k_2x) + B_2 \exp(-k_2x). \quad (3.106)$$

Le coefficient $A_2 = 0$, ce qui découle de la condition de finitude de la fonction d'onde pour $x \to \infty$. Par suite, lorsque $x \geqslant 0$, on a

$$\psi_0^{\mathrm{II}}(x) = B_2 \exp(-k_2x). \quad (3.107)$$

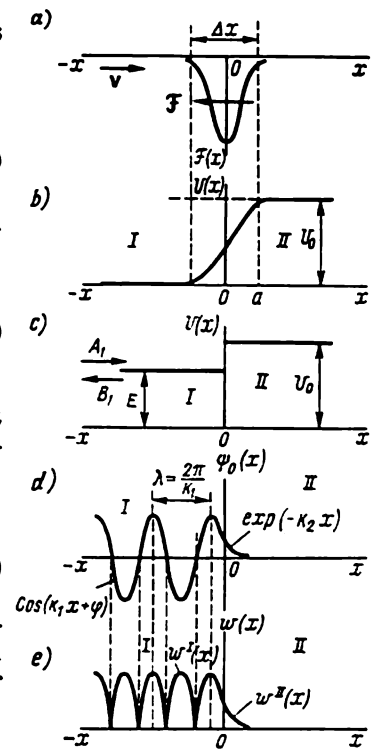


Fig. 3.5

Maintenant il convient de « raccorder » les fonctions $\psi_0^{\mathrm{I}}(x)$ et $\psi_0^{\mathrm{II}}(x)$ et leurs dérivées au point $x = 0$:

$$\psi_0^{\mathrm{I}}(0) = \psi_0^{\mathrm{II}}(0), \quad (3.108)$$

$$(d\psi_0^{\mathrm{I}}/dx)_{x=0} = (d\psi_0^{\mathrm{II}}/dx)_{x=0}. \quad (3.108a)$$

La première condition donne

$$A_1 + B_1 = B_2, \quad (3.109)$$

et la seconde,

$$ik_1(A_1 - B_1) = -k_2B_2. \quad (3.109a)$$

Additionnons membre à membre ces deux expressions et puis soustrayons l'une de l'autre, il vient finalement

$$A_1 = (B_2/2)\,[1 + i\,(k_2/k_1)], \tag{3.110}$$

$$B_1 = (B_2/2)\,[1 - i\,(k_2/k_1)]. \tag{3.111}$$

Comme le montrent ces expressions, les coefficients A_1 et B_1 sont des quantités complexes conjuguées. On peut donc les présenter sous la forme suivante:

$$A_1 = a \exp(i\varphi) = a\,(\cos\varphi + i \sin\varphi), \tag{3.112}$$

$$B_1 = a \exp(-i\varphi) = a\,(\cos\varphi - i \sin\varphi), \tag{3.113}$$

où a est l'amplitude de l'onde incidente; φ, la phase initiale de l'onde dans la région de $x \leqslant 0$.

On en tire

$$B_2 = A_1 + B_1 = a\,[\exp(i\varphi) + \exp(-i\varphi)] = 2a \cos\varphi. \tag{3.114}$$

La constante a peut être déterminée par la condition de normalisation (dans ce qui suit, pour simplifier les calculs nous posons $A_1 = a \exp(i\varphi) = 1$). En introduisant (3.112) dans (3.107), on obtient la fonction d'onde pour la région II:

$$\psi_0^{II}(x) = 2a \cos\varphi \exp(-k_2 x), \tag{3.115}$$

et en reportant (3.112) et (3.113) dans (3.104), on trouve la fonction d'onde pour la région I:

$$\psi_0^{I}(x) = a \exp[i\,(k_1 x + \varphi)] + a \exp[-i\,(k_1 x + \varphi)] = \\ = 2a \cos(k_1 x + \varphi), \tag{3.116}$$

c'est-à-dire qu'à gauche de l'échelon la fonction d'onde représente une onde stationnaire (fig. 3.5, *d*). Le rapprochement entre les expressions (3.115) et (3.116) montre que pour $x = 0$ on a $\psi_0^{I} = \psi_0^{II} = 2a \cos\varphi$.

Quelle est la probabilité de présence de la particule dans la région de $x > 0$? Puisque l'énergie de la particule $E < U_0$, dans le cadre de la mécanique classique elle ne peut pas, en vertu de la loi de conservation de l'énergie, pénétrer dans cette région, sinon son énergie cinétique devrait être négative, ce qui est impossible. En mécanique quantique, bien que la probabilité de présence de la particule dans la région de $x > 0$ décroisse exponentiellement, comme il résulte de l'expression de la fonction de distribution

$$w^{II}(x) = |\psi_0^{II}(x)|^2 \sim \exp(-2k_2 x), \tag{3.117}$$

elle est néanmoins différente de zéro pour toutes les valeurs de x et ne s'annule que lorsque $x \to \infty$ (fig. 3.5, *e*).

Ecrivons le rapport des fonctions de distribution pour les régions II et I, il vient

$$\frac{w^{II}(x>0)}{w^{I}(x=0)} = \frac{|\psi_0^{II}(x>0)|^2}{|\psi_0^{I}(x=0)|^2} = \exp(-2k_2x).$$

Si par exemple $U_0 - E = 1$ eV, on a pour les électrons

$$k_2 = \sqrt{2m_{0e}(U_0 - E)}/\hbar \approx 5{,}2\cdot 10^9 \text{ m}^{-1}.$$

Pour $x = 0{,}1$ nm $= 10^{-10}$ m, on obtient

$$w_e^{II}(0{,}1 \text{ nm})/w_e^{I}(0) = \exp(-1{,}04) \approx 0{,}3,$$

c'est-à-dire que la probabilité de présence d'un électron à une distance de 0,1 nm de la frontière de l'échelon de potentiel est égale à 30% de probabilité de sa présence sur la frontière elle-même. Pour le proton dont la masse est 1836 fois la masse au repos de l'électron, $k_2 = 2{,}2\cdot 10^{11}$ m^{-1} (pour un même déficit d'énergie). Il en résulte une brusque diminution de la probabilité de « pénétration » du proton dans la région de $x > 0$:

$$w_p^{II}(0{,}1 \text{ nm})/w_p^{I}(0) = \exp(-44) \approx 10^{-20} \to 0.$$

Ainsi, la probabilité de présence du proton à l'arrière de l'échelon de potentiel à une distance $x \sim 0{,}1$ nm est négligeable et tend vers zéro. Pourtant on ne perdra pas de vue que le proton (et un noyau atomique plus lourd formé de plusieurs protons et neutrons) est soumis à l'action de forces nucléaires s'exerçant sur des distances très courtes, si bien que la distance caractéristique dont il peut s'agir est égale non à 10^{-10} m mais à 10^{-14} ou 10^{-15} m, c'est-à-dire à une quantité voisine du rayon d'action des forces nucléaires. Dans ces conditions, la probabilité de présence de la particule dans la région à l'aval de l'échelon de potentiel est proche de l'unité même pour $(U_0 - E) = 1$ MeV $= 10^6$ eV.

Dans le cas considéré l'équation de Schrödinger peut être résolue pour toutes les valeurs de E, ce qui signifie que le spectre de valeurs propres est continu. Pourtant les fonctions d'onde ne représentent plus deux ondes progressives se propageant dans tout l'espace $-\infty < x < +\infty$, comme pour $U = 0$. La présence de l'échelon de potentiel a pour effet de provoquer l'apparition dans la région de $x < 0$ d'une fonction d'onde représentant une onde stationnaire:

$$\psi(x, t) = 2a\cos(k_1x + \varphi)\exp(-iEt/\hbar). \qquad (3.118)$$

A chacune des valeurs de E correspond une seule solution de l'équation de Schrödinger, c'est-à-dire qu'ici il n'y a pas de dégénérescence. En outre, à toute valeur de l'énergie E de la particule correspond, comme le montre le rapprochement entre les expressions (3.110) et (3.112), une phase initiale de l'onde stationnaire

$$\varphi = \operatorname{arctg}(k_2/k_1) = \operatorname{arctg}\sqrt{(U_0/E) - 1}, \qquad (3.119)$$

pour laquelle la cosinusoïde « se raccorde » sans discontinuité, ni cassure à l'exponentielle.

L'amplitude A_1 de l'onde tombant sur l'échelon de potentiel peut commodément être posée égale à l'unité. Alors les expressions (3.110) et (3.111) deviennent

$$B_1 = (k_1 - ik_2)/(k_1 + ik_2), \tag{3.120}$$

$$B_2 = 2k_1/(k_1 + ik_2). \tag{3.121}$$

Le coefficient B_1 qui caractérise l'onde réfléchie est une quantité complexe. Le coefficient de réflexion s'écrit donc

$$R = |B_1|^2 = |(k_1 - ik_2)/(k_1 + ik_2)|^2 = 1. \tag{3.122}$$

Le coefficient de transmission a pour valeur

$$D(E) = 1 - R(E). \tag{3.123}$$

Ceci signifie que pour $E < U_0$ (c'est-à-dire pour $K < 0$) l'échelon de potentiel rectangulaire réfléchit toutes les particules. Dans ce cas, comme il résulte de l'expression (3.115), au cours de la réflexion et du déphasage de l'onde ψ tombant sur l'échelon de potentiel les particules « pénètrent » dans la région de $x > 0$ à une distance

$$\delta x \sim k_2^{-1} = \hbar/\sqrt{2m_{0i}(U_0 - E)}. \tag{3.124}$$

A remarquer que ce phénomène est analogue à la pénétration d'une fraction de l'onde lumineuse à une petite profondeur, à l'intérieur d'un milieu en contact avec un milieu optiquement dense dans le cas d'une réflexion interne totale.

En vertu du principe d'incertitude la présence effective de la particule dans un certain petit intervalle $\Delta x \leqslant \delta x$ provoque une variation de son impulsion d'une quantité $\Delta p \gtrsim \hbar/\Delta x \gtrsim \hbar k_2$. Il en résulte une incertitude sur l'énergie cinétique de la particule

$$\Delta K \gtrsim \Delta p^2/2m_{0i} \geqslant \hbar^2 k_2^2/2m_{0i}. \tag{3.125}$$

En y portant la valeur de k_2, on obtient

$$\Delta K \gtrsim U_0 - E, \tag{3.126}$$

c'est-à-dire que l'incertitude sur l'énergie cinétique d'une particule quantique ayant traversé l'échelon de potentiel est plus grande que la valeur absolue de « l'énergie cinétique négative » qui lui manquait pour franchir « classiquement » l'échelon de potentiel. Ainsi, la relation d'incertitude permet de comprendre pourquoi une particule quantique peut « pénétrer » dans une région où son énergie cinétique K est négative.

L'onde réfléchie sur l'échelon de potentiel peut se présenter sous la forme

$$\psi_R(x) = B_1 \exp(-ik_1x) = [(k_1 - ik_2)/(k_1 + ik_2)] [\exp(-ik_1x) = \\ = \exp[-i(k_1x + \delta)], \quad (3.127)$$

où δ est le déphasage de l'onde lors de la réflexion.

L'expression (3.127) peut s'écrire sous une autre forme

$$[(k_1 - ik_2)/(k_1 + ik_2)] = \exp(-i\delta) = \cos\delta - i\sin\delta.$$

En égalant entre eux les termes en i, on obtient

$$\sin\delta = 2k_1k_2/(k_1^2 + k_2^2),$$

et donc

$$\cos\delta = (k_1^2 - k_2^2)/(k_1^2 + k_2^2).$$

Ainsi, lorsque la microparticule se réfléchit sur l'échelon de potentiel, la fonction d'onde subit un déphasage égal à

$$\delta = \operatorname{arctg}(2k_1k_2)/(k_1^2 - k_2^2) + \operatorname{arctg}\{\sqrt{(U_0/E) - 1}/[2 - (U_0/E)]\}. \quad (3.128)$$

On voit que pour $E = U_0/2$ le déphasage est $\delta = \pi/2$, alors que pour $E \to U_0$ il est voisin de zéro. Si l'énergie E de la particule tombant sur l'échelon de potentiel est plus grande que la hauteur U_0 de celui-ci (c'est-à-dire si $K = E - U_0 > 0$), il convient d'effectuer dans les expressions (3.120) et (3.121) la substitution $ik_2 \to k_2$. Ces expressions prendront alors la forme suivante:

$$B_1 = (k_1 - k_2)/(k_1 + k_2) = (\sqrt{E} - \sqrt{E - U_0})/(\sqrt{E} + \sqrt{E - U_0}), \quad (3.129)$$

$$B_2 = 2k_1/(k_1 + k_2) = 2\sqrt{E}/(\sqrt{E} + \sqrt{E - U_0}). \quad (3.130)$$

Une particule « classique » d'énergie $E > U_0$ franchit l'échelon de potentiel « sans s'en apercevoir », comme celui-ci n'existait pas. Il n'en est plus de même pour une microparticule quantique. Comme le montre l'expression (3.129), malgré l'inégalité $E > U_0$, il y a une probabilité non nulle de réflexion de la microparticule sur l'échelon (seuil) de potentiel.

Le *coefficient de réflexion par-dessus le seuil* se détermine par le rapport du flux de probabilité $J_R = |B_1|^2 v_1 = |B_1|^2 \hbar k_1/m_{0i}$ se déplaçant de droite à gauche (à partir de l'échelon de potentiel) au flux $J_0 = |A_1|^2 v_1 = v_1$ tombant sur l'échelon de potentiel:

$$R = |B_1|^2 = (k_1 - k_2)^2/(k_1 + k_2)^2 = \\ = (2E - U_0 - 2\sqrt{E^2 - EU_0})/(2E - U_0 + 2\sqrt{E^2 - EU_0}). \quad (3.131)$$

Lorsque $E \to U_0$ ($k_2 \to 0$), le coefficient de réflexion par-dessus le seuil $R \to 1$, alors que pour $E \to \infty$ il tend vers zéro étant égal à $(U_0/4E)^2$.

Le *coefficient de transmission par-dessus le seuil* se détermine par le rapport des flux de probabilité $J_D = w^{11}(x)\, v_2$ et J_0:

$$D = \frac{k_2}{k_1} |B_2|^2 = \frac{4k_1k_2}{(k_1+k_2)^2} = \frac{4\sqrt{E^2-EU_0}}{2E-U_0+2\sqrt{E^2-EU_0}}. \quad (3.132)$$

Les courbes traduisant les fonctions $R(E)$ et $D(E)$ sont représentées sur la fig. 3.6. Il ressort des expressions (3.131) et (3.132), symétriques par rapport à la permutation de k_1 et k_2, que les coefficients R et D ne dépendent pas du sens dans lequel viennent les particules tombant sur l'échelon de potentiel. La probabilité de réflexion (de transmission) est la même tant pour des particules qui se déplacent dans le sens opposé à la force $\vec{\mathcal{F}} = -\nabla U(x)$ que pour des particules qui volent dans le sens de cette force.

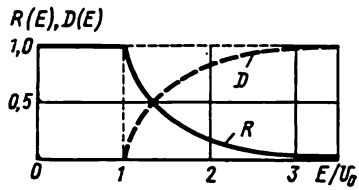


Fig. 3.6

Un tel comportement « non classique » des microparticules s'explique par leurs propriétés ondulatoires. Les coefficients R et D sont liés par la relation (3.123). Cette relation est une conséquence évidente de la loi de conservation du nombre de particules. Il faut noter que dans le domaine de valeurs finies de x l'équation de Schrödinger ne décrit ni les sources des particules, ni leurs drains (div $J = 0$). Toutes les sources et tous les drains sont supposés situés aux points $x = \pm\infty$.

Les résultats de la résolution de l'équation de Schrödinger pour un échelon de potentiel rectangulaire présentent certaines particularités dont il faudra tenir compte par la suite. Le fait est que dans ce cas les expressions donnant $R(E)$ et $D(E)$ ne font pas intervenir la constante de Planck $\hbar$. Or, lorsqu'on passe à la limite « classique » ($\hbar \to 0$) pour des particules d'énergie $E > U_0$, le coefficient de réflexion R doit décroître jusqu'à zéro et le coefficient de transmission $D \to 1$. Mais cette contradiction n'est qu'apparente parce que dans ce cas idéalisé la force $\vec{\mathcal{F}}(x)$ qui s'exerce sur la particule est localisée sur un intervalle infiniment petit Δx. A la limite « classique » correspond la condition $\lambda \lesssim \Delta x$ qui ne peut pas être réalisée lorsque $\Delta x \to 0$. Le passage à limite est donc impossible à réaliser. Ainsi, le caractère discontinu de la courbe $U(x)$ ne permet pas de transposer directement les résultats obtenus pour un échelon rectangulaire aux cas, les plus fréquents en pratique, de variation continue de l'énergie potentielle $U(x)$.

§ 3.7. Barrières de potentiel

Considérons quelques exemples de mouvement d'une particule dans la région d'une barrière de potentiel de différentes formes.

Barrière de potentiel rectangulaire. — Soit un flux de microparticules d'énergie E venant de la gauche et tombant sur une barrière

de potentiel de hauteur U_0 et de largeur d, représentant une région de $0 \leqslant x \leqslant d$ limitée de part et d'autre par des sauts de potentiel (fig. 3.7).

Analysons le cas le plus intéressant où $E < U_0$. Les solutions de l'équation de Schrödinger pour toutes les trois régions représentées sur la fig. 3.7 sont connues:

$$\psi_0^{\mathrm{I}}(x) = A_1 \exp(ik_1 x) + B_1 \exp(-ik_1 x), \tag{3.133}$$

$$\psi_0^{\mathrm{II}}(x) = A_2 \exp(k_2 x) + B_2 \exp(-k_2 x), \tag{3.134}$$

$$\psi_0^{\mathrm{III}}(x) = A_3 \exp(-ik_1 x) + B_3 \exp(ik_1 x). \tag{3.135}$$

A la différence du cas précédent, le premier terme figurant dans (3.134) ne doit pas être rejeté ($A_2 \neq 0$) parce que cette expression n'est valable que dans un intervalle limité de valeurs de x ($0 \leqslant x \leqslant d$) dans lequel x ne tend pas vers l'infini. En même temps, le premier terme ($A_3 = 0$) de l'expression (3.135) est à rejeter car aucun flux de particules se déplaçant de droite à gauche dans la région de $x \geqslant d$ n'est pas soumis à l'examen. La fonction d'onde dans cette région prend donc la forme suivante:

$$\psi_0^{\mathrm{III}}(x) = B_3 \exp(ik_1 x). \tag{3.136}$$

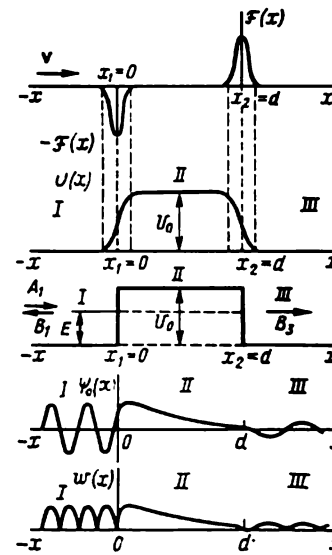


Fig. 3.7

« En raccordant » les fonctions d'onde et leurs dérivées premières pour chacune des paires de régions adjacentes aux points $x = 0$ et $x = d$, on obtient quatre équations pour la détermination des quatre coefficients inconnus (B_1, A_2, B_2 et B_3) par l'intermédiaire du coefficient connu A_1:

$$A_1 + B_1 = A_2, \tag{3.137}$$

$$ik_1(A_1 - B_1) = k_2(A_2 - B_2), \tag{3.138}$$

$$A_2 \exp(k_2 d) + B_2 \exp(-k_2 d) = B_3 \exp(ik_1 d), \tag{3.139}$$

$$k_2[A_2 \exp(k_2 d) - B_2 \exp(k_2 d)] = ik_1 B_3 \exp(ik_1 d). \tag{3.140}$$

Il en résulte par exemple que

$$B_3 = \frac{2k_1 k_2 \exp(-ik_1 d) A_1}{(k_2 + ik_1)^2 \exp(k_2 d) + (k_2 - ik_1)^2 \exp(-k_2 d)}, \tag{3.141}$$

ou encore

$$B_3 = \frac{2k_1k_2 \exp(-ik_1d) A_1}{i(k_2^2 - k_1^2) \operatorname{sh} k_2d + 2k_1 k_2 \operatorname{ch} k_2d}. \qquad (3.141a)$$

Si un flux de particules tombe sur la barrière de potentiel en venant de la gauche (c'est-à-dire si $A_1 \neq 0$)[1], alors $B_3 \neq 0$ lui aussi comme il résulte de l'expression (3.141). Ceci signifie que malgré l'interdiction « classique » pour des particules d'énergie $K < 0$ de pénétrer dans les régions *II* et *III*, la présence des microparticules en tout point à droite de la barrière peut être observée avec une probabilité $w^{III}(x) = |B_3|^2 = B_3B_3^*$. Le phénomène de pénétration de microparticules à travers une barrière de potentiel pour $E < U_0$ est appelé *effet tunnel* ou *pénétration par-dessous la barrière*. Les vitesses des particules avant la tombée sur la barrière et après sa traversée par effet tunnel étant les mêmes, le *coefficient de transmission* ou la *transparence D de la barrière* peut s'écrire sous la forme

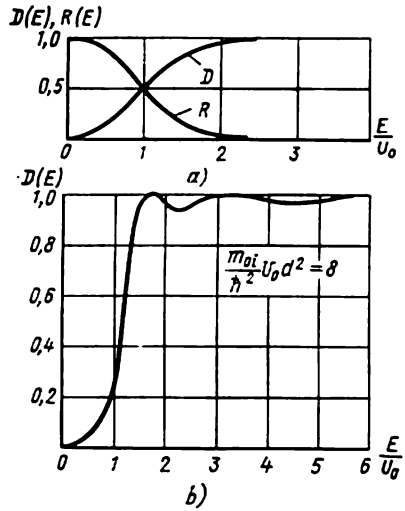


Fig. 3.8

$$D(E) = \frac{|B_3|^2}{|A_1|^2} = \frac{4k_1^2k_2^2}{(k_2^2 - k_1^2)^2 \operatorname{sh}^2 k_2d + 4k_1^2k_2^2 \operatorname{ch}^2 k_2d}. \qquad (3.142)$$

La courbe $D(E)$ est représentée sur la fig. 3.8, *a* de même que la courbe $R(E)$. Pour $k_2d \gg 1$, $\operatorname{sh} k_2d = \operatorname{ch} k_2d \approx [\exp(k_2d)]/2$ et l'expression (3.142) prend une forme plus simple

$$D(E) \approx 16k_1^2k_2^2 \exp(-2k_2d)/(k_2^2 + k_1^2)^2, \qquad (3.143)$$

ou encore

$$D(E) \approx 16 \frac{E}{U_0}\left(1 - \frac{E}{U_0}\right) \exp\left[-\frac{2}{\hbar}\sqrt{2m_{0i}(U_0 - E)}\, d\right] =$$
$$= D_0(E) \exp\left[-\frac{2}{\hbar}\sqrt{2m_{0i}(U_0 - E)}\, d\right], \qquad (3.144)$$

où $D_0(E)$ est une fonction faiblement variable de l'énergie E.

A la différence de la formule exacte (3.142), il résulte de l'expression approchée (3.144) que pour $E = U_0$, $D = 0$. Cela n'est pas évidemment vrai (fig. 3.8, *a*). On voit que la probabilité de péné-

[1] Pour une onde primaire d'amplitude connue tombant sur la barrière on peut poser $A_1 = 1$.

tration des particules à travers une barrière de potentiel par effet tunnel décroît exponentiellement lorsque le « déficit » d'énergie ($U_0 - E$), la largeur de la barrière d et la masse au repos m_{0i} de la particule augmentent. La transparence de la barrière ne présente une valeur appréciable que dans le cas où

$$[2\sqrt{2m_{0i}(U_0-E)}\ d/\hbar] = 4\pi d/\lambda \leqslant 1. \qquad (3.145)$$

L'effet tunnel est un phénomène de nature purement quantique : lorsqu'on passe aux macroparticules ($m_{0i} \to \infty$ ou $\hbar \to 0$), l'effet tunnel disparaît ($D \to 0$). Donnons un exemple numérique. Soit $E = 5$ eV $(U_0 - E) = 5$ eV, $d = 0{,}1$ nm. Alors, $D_e \approx 15\%$ pour un électron et $D_p \approx 2^{-100} \to 0$ pour un proton.

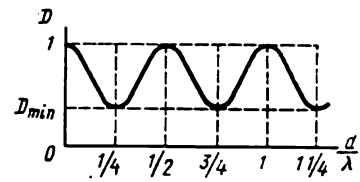


Fig. 3.9

Analysons maintenant la condition $E > U_0$ sous laquelle une particule « classique » passe librement par-dessus la barrière. Lorsqu'une microparticule quantique rencontre une telle barrière, elle est partiellement réfléchie. Pour obtenir une formule pour $D(E)$ il convient de remplacer simplement k_2 par ik_2. L'expression (3.142) donne alors

$$D(E) = \frac{4k_1^2k_2^2}{(k_1^2-k_2^2)^2\sin^2 k_2d + 4k_1^2k_2^2} = \left\{1 + \left[\frac{(k_1^2-k_2^2)\sin k_2d}{2k_1k_2}\right]^2\right\}^{-1}. \qquad (3.146)$$

On voit que pour $E > U_0$ la fonction $D(E)$ est une fonction périodique de k_2 et de d. Les courbes de variation de $D(E)$ et $D(d)$ sont représentées respectivement sur les fig. 3.8, *b* et 3.9. La quantité figurant entre crochets est positive, elle s'annule pour $\sin k_2d = 0$, c'est-à-dire lorsqu'on réalise la condition $k_2d = n\pi$ ou

$$\sqrt{2m_{0i}(E-U_0)}/\hbar = n\pi/d, \qquad (3.147)$$

où n est un entier ($n = 0, 1, 2, \ldots$).

Cette condition peut également se mettre sous la forme

$$2d = n\lambda_2, \qquad (3.148)$$

où λ_2 est la longueur d'onde de de Broglie dans la région de la barrière de potentiel.

C'est la condition d'interférence de Bragg qui s'exprime par l'égalité de la largeur d de la barrière de potentiel à un nombre entier de demi-longueurs d'onde de de Broglie :

$$d = n(\lambda_2/2). \qquad (3.148a)$$

Ainsi, lorsque cette condition est satisfaite, $D = D_{max} = 1$. Pour $\sin k_2 d = 1$, c'est-à-dire pour $d = (n + 1/2)(\lambda_2/2)$, on a

$$D_{min} = \frac{4k_1^2k_2^2}{(k_1^2+k_2^2)^2} = \frac{4E(E-U_0)}{(2E-U_0)^2}. \qquad (3.149)$$

On voit que pour $E \gg U_0$, $D_{min} \to 1$ et pour $E = U_0$, $D_{min} = 0$. On récrit l'expression (3.147) en élevant au carré ses deux membres. Il vient

$$E_n = U_0 + \frac{\pi^2\hbar^2n^2}{2m_{0i}d^2}. \qquad (3.150)$$

Ceci signifie que le coefficient de réflexion $R(E)$ s'annule chaque fois que $E = E_n$ et E_n parcourt un nombre infini de valeurs discrètes. Pour des valeurs intermédiaires de l'énergie $E_n < E < E_{n+1}$ le coefficient de réflexion $R(E)$ passe par ses valeurs maximales correspondant à des minimums de $D(E)$.

Les particularités du comportement des fonctions $R(E)$ et $D(E)$ que nous venons de considérer entrent dans la catégorie d'*effets de diffusion résonnante*. La diffusion d'une particule par une barrière de forme quelconque se trouve être minimale ($R \to 0$) si la différence $(E - U_0)$, c'est-à-dire l'énergie cinétique K de cette particule dans la région de la barrière, coïncide avec une des résonances propres E_n du domaine considéré de variation de l'énergie potentielle $U(x)$. Dans ce cas tout se passe comme si la particule traversait la barrière par un « effet tunnel résonnant ». Si l'énergie cinétique $K = E - U_0$ de la particule n'est pas en résonance avec l'énergie propre de la barrière, on observe une augmentation de la réflexion des particules sur la barrière. Des effets analogues se manifestent également pour $U_0 < 0$, c'est-à-dire dans le cas d'un puits de potentiel de largeur finie ou d'un puits « à fond ondulé ». Dans ce cas la courbe de $D(E)$ présente également des maximums d'interférence analogues à ceux représentés sur la fig. 3.8, *b* pour une barrière de potentiel.

Les effets d'interférence résonnants qui se manifestent lors de la diffusion de particules sont analogues aux effets d'interférence utilisés en optique et dans le domaine des hyperfréquences. C'est ainsi par exemple que dans l'*optique* dite *à absorption saturable* on porte sur la surface des lentilles (ou d'autres éléments optiques) une couche de matériau approprié en réglant l'épaisseur d de cette couche de telle sorte que dans le cas de l'incidence normale de la lumière la différence de phase lors de la réflexion de l'onde lumineuse sur la couche à absorption saturable et la surface $\delta = \omega d/v_{ph}$ soit égale à un nombre entier de π (les couches d'une telle épaisseur sont dites *de demi-longueur d'onde*). Dans ce cas la lumière ne se réfléchit pas sur la surface de la lentille et les pertes ne sont dues qu'à l'absorption et à la dispersion dans la pellicule et peuvent donc être réduites au minimum par le choix d'un matériau qui n'absorbe pratiquement pas et diffuse faiblement la lumière de longueur d'onde

donnée. Au contraire, s'il s'agit de réaliser un miroir optique à très haut coefficient de réflexion pour une longueur d'onde donnée, on porte sur la surface de verre (ou de quartz) plusieurs *couches quart d'onde* d'un matérieu qui absorbe faiblement la lumière mais provoque pour une valeur déterminée de λ un déphasage égal à un nombre entier de $\pi/2$. Ces miroirs dits *interférentiels* sont largement utilisés comme résonateurs optiques à haute surtension dans les lasers et dans les étalons Pérot-Fabry. Leur coefficient de réflexion est voisin de l'unité (il est facile de réaliser par exemple un miroir à multicouches diélectriques quart d'onde dont $R = 0{,}99$). Ce même principe est mis à profit dans des filtres interférentiels dont les meilleurs présentent une bande passante $\Delta\lambda$ non supérieure à 1 pm. Des « cylindres » quart d'onde sont largement utilisés comme « isolateurs » dans des lignes de transmission coaxiales UHF étant donné que de tels tronçons assurent une réflexion totale de l'onde incidente.

§ 3.8. Mouvement d'une microparticule quantique dans un puits de potentiel rectangulaire

L'état des nucléons dans le noyau atomique, des électrons dans un atome, des atomes dans une molécule, des électrons dans un réseau cristallin peut se décrire comme le mouvement des microparticules possédant les propriétés ondulatoires dans divers *puits de potentiel*.

La réflexion des particules sur les parois des puits de potentiel assure la stabilité des atomes, des molécules et des solides. A la possibilité qu'ont les particules de franchir les barrières de potentiel par effet tunnel sont liés les phénomènes tels que la désintégration radioactive de certains types de noyaux, la liaison homopolaire (liaison de covalence) entre les atomes dans les molécules, la liaison métallique dans les cristaux, divers phénomènes cinétiques et de contact dans les solides soumis à un champ électrique, l'auto-ionisation des atomes et l'émission électronique des métaux et des semiconducteurs. Tous ces phénomènes ne peuvent être expliqués qu'à l'aide de la mécanique quantique, c'est-à-dire en résolvant l'équation de Schrödinger pour des puits de potentiel de natures, configurations, profondeurs et largeurs différentes (fig. 3.10, *a*).

Puits de potentiel rectangulaire à une dimension. — Le modèle le plus simple de l'état lié d'une microparticule est constitué par un puits de potentiel rectangulaire à une dimension (fig. 3.10, *b*). Le fait est que par voie expérimentale on arrive généralement à obtenir des renseignements seulement sur une certaine profondeur U_0 et une largeur d effectives d'un puits de potentiel réel, alors que l'évolution exacte de l'énergie potentielle sur des distances inférieures ou égales à quelques angströms reste en règle générale inconnue. C'est pourquoi, lors des évaluations théoriques de tel ou tel

effet, surtout en physique atomique, en physique de l'état solide et en électronique physique, l'allure inconnue de la courbe d'énergie potentielle $U(x)$ est remplacée par un puits de potentiel rectangulaire de profondeur et de largeur déterminées. La présence d'un tel puits est équivalente à un champ de forces $\mathcal{F}(x)$ concentrées sur deux tronçons infiniment courts au voisinage des points $x = d/2$ et $x = -d/2$ et dirigées l'une à l'encontre de l'autre. Ces deux forces tendent à maintenir la particule dans une région limitée de l'espace $-d/2 \leqslant x \leqslant d/2$, ce qui signifie que le mouvement d'une particule dans un puits de potentiel a un caractère *fini* (limité). Pour simplifier les calculs il est commode de compter l'énergie potentielle à l'intérieur du puits à partir de son fond, c'est-à-dire de considérer que $U(x) = 0$ pour $-d/2 \leqslant x \leqslant d/2$ et $U(x) = U_0$ pour $x \geqslant d/2$ et $x \leqslant -d/2$ (fig. 3.10, *b*). L'origine des coordonnées sera placée au milieu du puits de potentiel. Il est évident que dans le cas d'une particule liée on a $E < U_0$.

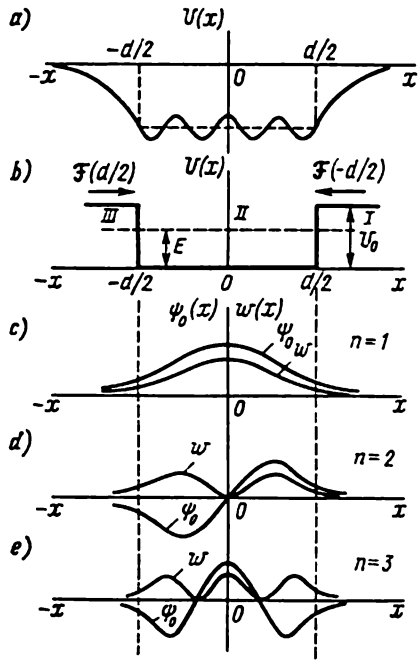


Fig. 3.10

Les solutions de l'équation de Schrödinger pour les régions $U = 0$ et $U = C^{te}$ sont connues. Ecrivons-les pour chacune des trois régions:

$$\psi_0^{I}(x) = A_1 \exp(-k_2 x) + B_1 \exp(k_2 x) \quad (x \geqslant d/2), \tag{3.151}$$

$$\psi_0^{II}(x) = A_2 \exp(-ik_1 x) + B_2 \exp(ik_1 x) \, (-d/2 \leqslant x \leqslant d/2), \tag{3.152}$$

$$\psi_0^{III}(x) = A_3 \exp(-k_2 x) + B_3 \exp(k_2 x) \quad (x \leqslant -d/2), \tag{3.153}$$

où $k_1 = \hbar^{-1}\sqrt{2m_{0i}E}$, $k_2 = \hbar^{-1}\sqrt{2m_{0i}(U_0 - E)}$.

De la condition de finitude de $\psi_0(x)$ pour $x = \pm\infty$ il résulte que $B_1 = 0$ et $A_3 = 0$. La condition de continuité de la fonction d'onde et de ses dérivées aux points $x = d/2$ et $x = -d/2$ permet

d'obtenir encore quatre équations suivantes:

$$A_2 \exp(ik_1 d/2) + B_2 \exp(-ik_1 d/2) = B_3 \exp(-k_2 d/2), \quad (3.154)$$

$$-ik_1 [A_2 \exp(ik_1 d/2) - B_2 \exp(-ik_1 d/2)] = \\ = k_2 B_3 \exp(-k_2 d/2), \quad (3.155)$$

$$A_2 \exp(-ik_1 d/2) + B_2 \exp(ik_1 d/2) = \\ = A_1 \exp(-k_2 d/2), \quad (3.156)$$

$$-ik_1 [A_2 \exp(-ik_1 d/2) - B_2 \exp(ik_1 d/2)] = \\ = -k_2 A_1 \exp(-k_2 d/2). \quad (3.157)$$

Des équations (3.154) et (3.155) on déduit

$$A_2/B_2 = [(ik_1 - k_2)/(ik_1 + k_2)] \exp(-ik_1 d). \quad (3.158)$$

Des équations (3.156) et (3.157) on tire

$$A_2/B_2 = [(ik_1 + k_2)/(ik_1 - k_2)] \exp(ik_1 d). \quad (3.159)$$

Par conséquent, $(A_2/B_2)^2 = 1$, c'est-à-dire que $B_2 = \pm A_2$. En égalant entre elles les expressions (3.158) et (3.159) on obtient

$$(ik_1 - k_2)^2/(ik_1 + k_2)^2 = \exp(2ik_1 d). \quad (3.160)$$

A condition que $A_2 = B_2$, il résulte de (3.154) et (3.156):

$$B_3 = A_1 = 2A_2 \exp(k_2 d/2) \cos(k_1 d/2). \quad (3.161)$$

Les fonctions d'onde prennent alors la forme suivante:

$$\psi_0^{\mathrm{I}}(x) = 2A_2 \exp[k_2(x + d/2)] \cos(k_1 d/2), \quad (3.162)$$

$$\psi_0^{\mathrm{II}}(x) = 2A_2 \cos k_1 x, \quad (3.163)$$

$$\psi_0^{\mathrm{III}}(x) = 2A_2 \exp[-k_2(x - d/2)] \cos(k_1 d/2). \quad (3.164)$$

Ainsi, la fonction d'onde de la particule se trouvant dans un puits de potentiel est une fonction paire (symétrique) de la coordonnée x. La condition $A_2 = -B_2$ diffère de la précédente par ce que les fonctions d'onde auront la forme de fonctions impaires (antisymétrique) de la coordonnée x:

$$\psi_0^{\mathrm{I}}(x) = -2A_2' \exp[k_2(x + d/2)] \sin(k_1 d/2), \quad (3.165)$$

$$\psi_0^{\mathrm{II}}(x) = 2A_2' \sin k_1 x, \quad (3.166)$$

$$\psi_0^{\mathrm{III}}(x) = 2A_2' \exp[-k_2(x - d/2)] \sin(k_1 d/2), \quad (3.167)$$

où $A_2' = iA_2$.

La fonction de distribution $w(x) = \psi_0(x)\psi_0^*(x)$ sera dans tous les cas symétrique par rapport à $x = 0$ comme il fallait s'y attendre par raison de symétrie du champ $U(x)$ par rapport à l'origine des coordonnées (fig. 3.10, *c* à *e*).

Revenons à l'expression (3.160) obtenue à partir des conditions aux limites et exprimant la relation entre l'énergie E de la particule, la profondeur U_0 et la largeur d du puits de potentiel. Elle peut se présenter sous la forme [1]

$$\exp\left[i\left(2k_1 d + 4\varphi\right)\right] = 1, \tag{3.168}$$

où

$$\operatorname{tg}\varphi = k_1/k_2 = \sqrt{E/(U_0 - E)}. \tag{3.169}$$

L'égalité (3.168) est vérifiée si

$$2k_1 d + 4\varphi = 2\pi n, \tag{3.170}$$

où n est un entier à partir de l'unité.

La valeur $n = 0$ est à exclure, car pour cette valeur de n la condition (3.168) ne peut être remplie que dans le cas de $k_1 = 0$, c'est-à-dire de $E = 0$. Mais la condition de $k_1 = 0$ conduit, comme le montre l'expression (3.166), à l'absence de la particule dans le puits de potentiel car dans ce cas $\psi_0^{II}(x) \backsim \sin k_1 x = 0$. Nous verrons plus loin que l'énergie totale E d'une particule quantique ne peut en général être nulle (une particule quantique ne peut pas « se situer sur le fond du puits »!). De l'expression (3.170) on tire

$$\varphi_n = (\pi n - k_1 d)/2. \tag{3.171}$$

En portant cette valeur de φ_n dans l'expression (3.169), on obtient une équation transcendante permettant de déterminer le spectre de valeurs propres de l'énergie E_n :

$$\operatorname{tg}\left(\frac{\pi}{2}n - \frac{d}{2\hbar}\sqrt{2m_{0t}E_n}\right) = \sqrt{\frac{E_n}{U_0 - E_n}}, \tag{3.172}$$

où $n = 1, 2, 3, \ldots$

On voit que pour $E < U_0$ le spectre de valeurs d'énergie d'une particule se trouvant dans un puits de potentiel est discret : à chaque valeur entière de n correspond une solution de l'équation (3.172) pour une valeur déterminée de $k_1 = k_1(n)$, c'est-à-dire pour une valeur déterminée de l'énergie $E = E_n$. Les racines de l'équation (3.172) correspondent à l'intersection des courbes $\operatorname{tg}\varphi_n(k_1)$ avec la droite $-k_1/k_2$ (fig. 3.11). Lorsque la profondeur U_0 du puits de potentiel augmente, l'inclinaison de cette droite sur l'axe d'abscisses déterminée par le coefficient k_2^{-1} diminue et les points d'intersection des courbes $\operatorname{tg}\varphi_n(k_1)$ et de la droite $-k_1/k_2$ se rapprochent des

[1] En effet, l'expression complexe $k_2 + ik_1$ peut s'écrire sous forme de produit d'une certaine amplitude réelle par une phase complexe : $k_2 + ik_1 = a\exp(i\varphi) = a\cos\varphi\,(1 + i\operatorname{tg}\varphi)$. Dans ce cas le numérateur de l'expression (3.160) deviendra $ik_1 - k_2 = -(k_2 - ik_1) = -a\exp(-i\varphi)$. En élevant au carré le numérateur et le dénominateur, on obtient l égalité (3.168).

valeurs $k_1 d = n\pi$. Au contraire, lorsque U_0 diminue, l'inclinaison augmente et le nombre de points d'intersection (nombre de niveaux énergétiques discontinus dans le puits de potentiel) diminue lui aussi. A la limite, quand $U_0 \to 0$ la droite $-k_1/k_2$ ne coupe qu'une seule fois la courbe tg φ_1 (k_1). Ceci signifie que dans un puits de potentiel rectangulaire à une dimension il existe toujours au moins un niveau d'énergie. Un puits de potentiel réel à trois dimensions de largeur effective de l'ordre de grandeur de d et de très faible profondeur

$$|U_0| \ll \hbar^2/m_{0i}d^2$$

peut ne pas contenir aucun niveau discret, c'est-à-dire que dans un puits insuffisamment profond un état lié peut ne pas se produire: tout se passe comme si la microparticule quantique était «rejetée» par dessus les bords d'un tel puits à la différence d'une particule « classique » qui peut séjourner pendant un temps infiniment long dans tout puits de potentiel.

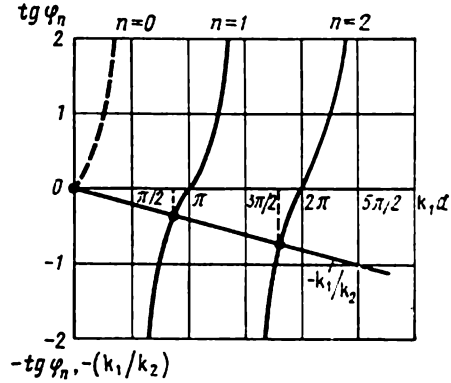


Fig. 3.11

Ainsi l'énergie de la particule dans un puits de potentiel rectangulaire à une dimension est quantifiée. Nous verrons par la suite que cette conclusion est valable non seulement pour un puits de potentiel rectangulaire à une dimension mais également pour une « boîte de potentiel » à trois dimensions (cavité) ainsi que pour des puits de potentiel à une et à trois dimensions de différentes configurations.

Pour obtenir non une solution graphique mais une solution analytique, fût-elle approximative, examinons le cas où $U_0 \gg E$. Dans ce cas les points d'intersection de la droite k_1/k_2 et des courbes tg φ_n se rapprochent des points $n\pi$, c'est-à-dire que la tangente de l'angle tend vers zéro et peut donc être remplacée par l'angle lui-même:

$$(n\pi - k_1 d)/2 \approx \delta. \tag{3.173}$$

Ici,

$$\delta = \sqrt{E_n/(U_0 - E_n)} \ll 1.$$

D'où

$$\lambda_n \approx 2\pi d/(\pi n - 2\delta) = (2d/n)(1 - 2\delta/n\pi)^{-1} \approx$$
$$\approx (2d/n)[1 + 2\delta/n\pi], \tag{3.174}$$

où $\lambda_n = 2\pi/k_1(n)$.

En tenant compte que $\delta \ll 1$, on obtient

$$d \approx n\lambda_n/2. \tag{3.175}$$

Ceci signifie que pour $E \ll U_0$ l'équation de Schrödinger pour un puits de potentiel ne possède des solutions que dans le cas où la largeur d du puits est égale à un nombre entier de demi-longueurs $\lambda_n/2$ d'onde de de Broglie associée à la particule (v. fig. 3.10, *c* à *e*). L'expression (3.175) peut s'écrire sous une autre forme

$$E_n = h^2n^2/8m_{0i}d^2 = (\pi^2\hbar^2/2m_{0i}d^2)\, n^2. \tag{3.176}$$

C'est le spectre de valeurs de l'énergie d'une particule dans un puits de potentiel rectangulaire de très grande profondeur (à la limite $U_0 \to \infty$). A remarquer que la discontinuité du spectre est une conséquence de la résolution successive de l'équation de Schrödinger pour des conditions aux limites déterminées imposées à la fonction d'onde. Aucune autre hypothèse supplémentaire n'a été introduite. Ainsi, la discontinuité de l'énergie (quantification de l'énergie) et le fait que l'énergie d'une microparticule est toujours non nulle caractérisent l'état de la microparticule dans un puits de potentiel. Pour une particule « classique » l'état stationnaire le plus naturel est l'état de repos sur le fond du puits (pour $\hbar \to 0$, $E_n \to 0$). Pour une particule quantique, l'état d'énergie minimale possible correspond à la condition $n = 1$:

$$E_1 = \pi^2\hbar^2/2m_{0i}d^2. \tag{3.177}$$

Cet état est appelé l'*état normal* ou *fondamental* de la particule dans un puits de potentiel. Tous les autres états ($n > 1$) sont *excités*. Le nombre n est appelé par convention *nombre quantique principal*.

L'ordre de grandeur de l'énergie E_1 dans l'état fondamental pourrait se calculer sans procéder à la résolution de l'équation de Schrödinger, mais en partant uniquement du principe d'incertitude de Heisenberg (3.15). Dans le cas examiné, l'incertitude sur la coordonnée de la particule $\Delta x \sim d$ (la particule est « étendue » suivant la largeur du puits). Ceci signifie que $\Delta p_x \geqslant \hbar/d$. L'impulsion de la particule étant $p_x \geqslant \Delta p_x$, son énergie minimale possible a pour expression :

$$E_{\min} = p_x^2/2m_{0i} \geqslant \hbar^2/2m_{0i}d^2. \tag{3.178}$$

La valeur numérique de E_1, par exemple pour un électron se trouvant dans un puits de potentiel de largeur $d = 0{,}1$ nm, est d'environ 3 eV. La distance entre deux niveaux d'énergie quantiques voisins (pour $\Delta n = 1$) a pour valeur

$$E_{n+1} - E_n = \pi^2\hbar^2\,(2n + 1)/2m_{0i}d^2. \tag{3.179}$$

On voit que la distance énergétique entre les niveaux augmente en même temps que le nombre quantique (fig. 3.12). En formant le rapport des expressions (3.179) et (3.176), on obtient la formule

$$(E_{n+1} - E_n)/E_n = (2n + 1)/n^2, \tag{3.180}$$

qui montre que pour de grandes valeurs de n ($n \gg 1$) ce rapport varie comme l'inverse de n.

Proposons-nous de calculer le coefficient A_2 figurant dans les expressions de la fonction d'onde. Appliquons la condition de normalisation à la fonction d'onde décrite par l'expression (3.166) et admettons que $k_1 = \pi n/d$ ($\delta = 0$, $U_0 = \infty$). On peut alors écrire

$$\int_0^d |\psi_0^{II}(x)|^2 dx = 4 |A_2|^2 \int_0^d \sin^2 (n\pi/d)\, x\, dx = 4 |A_2|^2 (d/2) = 1.$$

D'où

$$A_2 = (2d)^{-1/2}. \tag{3.181}$$

Ainsi, la fonction d'onde normée de l'état stationnaire d'une particule se trouvant dans un puits de potentiel rectangulaire avec des parois de hauteur infinie a pour expression

$$\psi_0^{II}(x) = (2/d)^{1/2} \sin (\pi n/d)\, x \quad (n \text{ impair}), \tag{3.182}$$

$$\psi_0^{II}(x) = (2/d)^{1/2} \cos (\pi n/d)\, x \quad (n \text{ pair}). \tag{3.183}$$

Pour de grandes valeurs de n on a affaire à une fonction rapidement oscillante de x (fig. 3.13). A la limite, quand $n \to \infty$, la fonction de distribution $w(x)$ obtenue par le calcul de la mécanique quantique se confond avec la fonction de distribution classique, car l'intégration de la fonction $\sin^2 (\pi n/d)\, x$ sur tout intervalle fini donne 1/2. Mathématiquement, le problème du comportement au sens de la mécanique quantique d'une microparticule dans un puits de potentiel avec des parois de hauteur infiniment grandes est semblable au problème classique relatif aux oscillations d'une corde tendue et fixée à deux extrémités. La résolution de l'équation d'onde acoustique permet de déterminer le caractère des modes de vibrations de la corde et de déterminer la note fondamentale ($n = 1$) et les notes harmoniques ($n = 2, 3, \ldots$). L'analogue électromagnétique du problème considéré est le problème sur les modes d'oscillations du champ dans un tronçon de guide d'onde ou de ligne coaxiale monté en court-circuit. Le rôle de la fonction d'onde $\psi_0(x)$ est joué par les déplacements mécaniques de chaque point dans le cas de la corde et par les intensités de champ électrique $\overline{\mathscr{E}}(x)$ et magnétique $\overline{\mathscr{H}}(x)$ dans le cas du guide d'onde.

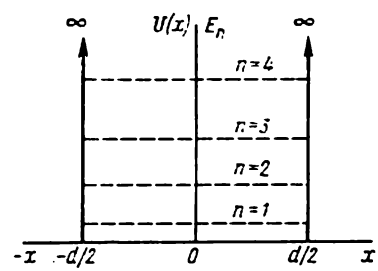


Fig. 3.12

Boîte de potentiel rectangle. — Si, dans le cas d'un mouvement à trois dimensions, l'énergie potentielle $U(x, y, z)$ peut se présenter par une somme de trois termes

$$U(x, y, z) = U_1(x) + U_2(y) + U_3(z), \qquad (3.184)$$

la résolution de l'équation de Schrödinger se ramène à celle de trois équations homogènes. Physiquement, ceci signifie que la particule peut se mouvoir à l'intérieur d'un puits de potentiel de façon indépendante dans chacune des trois directions. Ainsi, les solutions de

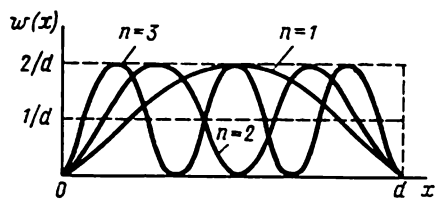


Fig. 3.13

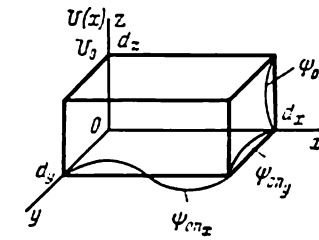


Fig. 3.14

l'équation de Schrödinger pour un puits représentant une boîte de potentiel (fig. 3.14) avec un fond lisse ($U(x) = 0$ à l'intérieur de la boîte) et des parois infiniment hautes ($U(x) = \infty$ à l'extérieur de la boîte) sont déjà connues. On peut donc écrire tout de suite l'expression pour la fonction d'onde de la particule dans une boîte de potentiel :

$$\psi_{0n_x, n_y, n_z} = \sqrt{\frac{8}{d_x d_y d_z}} \sin \frac{\pi n_x x}{d_x} \sin \frac{\pi n_y y}{d_y} \sin \frac{\pi n_z z}{d_z}, \qquad (3.185)$$

où n_x, n_y, n_z sont des nombres quantiques ($n = 1, 2, 3, \ldots$) correspondant aux conditions aux limites pour les trois coordonnées x, y, z orientées suivant les arêtes de la boîte ; d_x, d_y, d_z, les dimensions linéaires de la boîte.

Les niveaux d'énergie se déterminent à partir de l'expression

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_{0t}} \left[\left(\frac{n_x}{d_x}\right)^2 + \left(\frac{n_y}{d_y}\right)^2 + \left(\frac{n_z}{d_z}\right)^2 \right]. \qquad (3.186)$$

Ainsi, plus grandes sont les dimensions de la boîte, plus faibles sont les distances énergétiques entre les niveaux. Lorsque la boîte de potentiel a des dimensions macroscopiques, le spectre d'énergie devient quasi continu. Les expressions (3.185) et (3.186) sont analogues aux équations correspondantes pour la détermination des fonctions propres et des fréquences propres d'une cavité résonnante prismatique utilisée en vibrations acoustiques ou en oscillations électromagnétiques (v. § 4.1).

A la différence d'une cavité résonnante « classique », l'énergie cinétique d'une microparticule placée dans un espace limité ne peut

pas être nulle. La valeur minimale de l'énergie (état fondamental) correspond à la condition $n_x = n_y = n_z = 1$. Cet état n'est pas dégénéré. Les valeurs de l'énergie correspondant à des états excités peuvent s'obtenir pour de différentes combinaisons de nombres quantiques. Par exemple, pour une boîte rectangle réalisée sous forme de cube ($d_x = d_y = d_z = a$), une même valeur de l'énergie $E = 6\,(\pi^2\hbar^2/2m_{0i}a^2)$ peut être obtenue pour trois combinaisons différentes de nombres quantiques: (1, 1, 2), (1, 2, 1), (2, 1, 1). Dans ce cas, les fonctions d'onde propres définies par l'expression (3.185) seront différentes. On dit alors que les niveaux sont triplement dégénérés: à une même valeur de l'énergie correspondent trois fonctions de distribution différentes de la microparticule dans l'espace. Physiquement, ceci s'explique par l'homogénéité de l'espace, c'est-à-dire par l'absence d'une direction préférentielle quelconque. Il est donc naturel que l'énergie ne peut pas dépendre de la direction (x, y ou z) dans laquelle la fonction d'onde présente le plus de nœuds.

En vertu du *théorème* dit *d'oscillation* le nombre de nœuds (de zéros) d'une fonction d'onde (ou d'une fonction de distribution) à l'intérieur d'un puits de potentiel est égal à $(n - 1)$ [1]. Ainsi, ce théorème permet de mieux comprendre la signification physique du nombre quantique n.

§ 3.9. Etude quasi classique du mouvement d'une microparticule dans un puits de potentiel

Une formule approchée donnant les valeurs propres de l'énergie dans un puits de potentiel quelconque à une dimension peut s'obtenir à l'aide de la méthode d'approximations BKW (approximation quasi classique). Examinons un mouvement fini à une dimension d'une particule dans un puits de potentiel quelconque (fig. 3.15). Si le comportement d'une particule d'énergie $E = m_{0i}v_x^2/2$ était « classique », la région de son mouvement serait exactement limitée par les points de retour a et b en lesquels $K = E - U(x) = 0$. La période d'oscillation d'une telle particule entre a et b aller et retour serait égale à

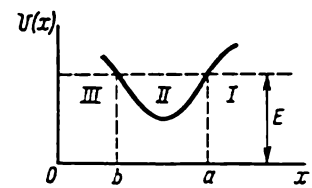


Fig. 3.15

$$T = 2\int_a^b dx/v_x = 2m_{0i}\int_a^b dx/p_x. \qquad (3.187)$$

A l'approximation quasi classique (v. §§ 3.4 et 3.5) il y a une certaine probabilité de « pénétration » de la particule depuis la ré-

[1] Dans ce cas les nœuds de la fonction d'onde sur les bords du puits de potentiel ne sont pas pris en compte.

gion II dans les régions I et III, interdites au sens classique, dans lesquelles la fonction d'onde décroît exponentiellement. A l'intérieur du puits de potentiel, à grande distance (et à droite) du point de retour b, la fonction d'onde obtenue par la méthode d'approximations BKW revêt la forme suivante:

$$\psi_0^{II}(x) = \frac{C}{\sqrt{p_x}} \cos\left(\frac{1}{\hbar}\int_b^x p_x\,dx - \frac{\pi}{4}\right). \tag{3.188}$$

A gauche du point a, la fonction d'onde s'écrit

$$\psi_0^{II}(x) = \frac{C'}{\sqrt{p_x}} \cos\left(\frac{1}{\hbar}\int_x^a p_x\,dx - \frac{\pi}{4}\right). \tag{3.189}$$

Les expressions (3.188) et (3.189) doivent se confondre à l'intérieur de la région $b < x < a$. Cela n'est possible que si la somme de leurs phases est une constante multiple de π. En tenant compte que $C = (-1)^n C'$, on en déduit

$$\left[\frac{1}{\hbar}\left(\int_b^x p_x\,dx + \int_x^a p_x\,dx\right) - \frac{\pi}{2}\right] = n\pi,$$

où n est un entier.

Cette dernière expression peut s'écrire sous la forme

$$\int_b^a p(x)\,dx = \pi\hbar\,(n + 1/2). \tag{3.190}$$

Vu que l'intégrale prise sur la période complète de mouvement classique de la particule du point b au point a aller et retour est égale à $\oint p(x)\,dx = 2\int_b^a p(x)\,dx$, l'expression (3.190) prend la forme

$$\oint p(x)\,dx = 2\pi\hbar\,(n + 1/2), \tag{3.191}$$

où $n = 0, 1, 2, 3, \ldots$

Les valeurs de l'énergie E_n obtenues à l'aide de cette expression sont appelées *spectre BKW*. Il convient également de remarquer que l'expression (3.191) coïncide presque complètement avec la *règle de quantification de Bohr-Sommerfeld* qui servait à déterminer les états stationnaires de l'électron dans un atome dans l'ancienne théorie quantique avant l'apparition de la théorie quantique moderne de Heisenberg et Schrödinger. La différence entre la formule (3.191) et la règle intuitive de Bohr-Sommerfeld consiste en ce qu'au lieu des nombres quantiques n entiers figurant dans cette règle, l'expression (3.191) fait intervenir des nombres quantiques demi-

entiers $(n + 1/2)$. Lors du calcul des fréquences des transitions, proportionnelles aux différences d'énergie de deux niveaux, le terme constant $\hbar\omega/2$ disparaît. C'est cette circonstance qui n'a pas permis pendant longtemps de se rendre compte de l'inexactitude de l'ancienne théorie quantique, d'autant plus que pour de grandes valeurs de n la règle de quantification de Bohr-Sommerfeld fournit pour la fonction $E(n)$ une expression qui coïncide avec l'expression exacte (principe de correspondance de Bohr) [1]. Le nombre n est égal au nombre de zéros que la fonction d'onde quasi classique comporte entre les points de retour a et b.

Lorsque les valeurs de n sont grandes, la fonction d'onde $\psi_0(x)$ dans un puits de potentiel comporte un grand nombre de nœuds séparés par une distance égale à la demi-longueur d'onde de de Broglie λ. Ceci signifie que la condition d'applicabilité (3.79) de la méthode d'approximations BKW ($\lambda \ll a - b$) est dans ce cas bien remplie.

Le mouvement fini à une dimension de la particule correspond à un oscillateur linéaire. En mécanique classique, un tel mouvement se caractérise par la donnée simultanée de la coordonnée x et de la quantité de mouvement $p_x = m_{0i}\dot{x}$ qui lui correspond. Désignons ces paramètres du mouvement respectivement par q et p (q étant la coordonnée généralisée et p l'impulsion généralisée associée). En mécanique statistique, le mouvement d'une particule est caractérisé comme le mouvement d'un point dans un *espace de phase* (q, p). En l'occurrence cet espace est représenté par un plan.

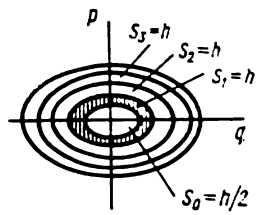


Fig. 3.16

Les oscillations de l'oscillateur dans une telle description sont représentées par un point qui décrit une certaine *trajectoire de phase* (fig. 3.16). Le caractère de cette trajectoire peut se déterminer à partir des considérations suivantes. L'énergie totale d'un oscillateur harmonique vaut la somme des énergies cinétique et potentielle:

$$E = K + U = m_{0i}\dot{q}^2/2 + fq^2/2, \tag{3.192}$$

où f est une constante de force quasi élastique.

Divisons par E les deux membres de l'expression (3.192), il vient

$$p^2/2m_{0i}E + q^2/(2E/f) = 1. \tag{3.193}$$

Notons $a = \sqrt{2m_{0i}E}$ et $b = \sqrt{2E/f}$. Avec ces notations l'expression (3.193) peut s'écrire en forme d'équation de l'ellipse

$$p^2/a^2 + q^2/b^2 = 1. \tag{3.194}$$

---

[1] Pour un oscillateur harmonique, la formule (3.191) donne une valeur exacte des niveaux d'énergie quelles que soient les valeurs de n.

La trajectoire de phase d'un oscillateur harmonique linéaire est donc une ellipse dont le demi-grand axe et le demi-petit axe se déterminent par l'énergie E, la masse m_{0i} et la constante de force quasi élastique de l'oscillateur. L'aire de l'ellipse s'exprime par

$$S_{el} = \oint p\,dq = \pi ab = 2\pi E \sqrt{m_{0i}/f}, \tag{3.195}$$

ou encore

$$\oint p\,dq = E/\nu_0, \tag{3.195a}$$

où $\nu_0 = (2\pi)^{-1}\sqrt{f/m_{0i}}$ est la fréquence d'oscillations de l'oscillateur harmonique.

En introduisant l'expression (3.195) dans la formule (3.191), on obtient le spectre BKW d'énergie de l'oscillateur harmonique quantique:

$$E_n = \hbar\omega_0 (n + 1/2), \tag{3.196}$$

où $n = 0, 1, 2, 3, \ldots$

Pour $n = 0$ (état fondamental) l'oscillateur quantique possède une énergie non nulle que l'on appelle *énergie de point zéro* [1]:

$$E_0 = \hbar\omega_0/2. \tag{3.197}$$

La présence de cette énergie de point zéro constitue une différence essentielle entre un oscillateur quantique et un oscillateur classique. Un oscillateur quantique ne peut en principe se trouver dans l'état d'un repos complet, alors que l'énergie d'un oscillateur classique tend vers zéro lorsque $kT \to 0$ (v. § 4.1).

Pour de grandes valeurs de n ($n \gg 1$), la distance énergétique ΔE entre deux niveaux consécutifs est petite devant l'énergie E ($\Delta E/E \ll \ll 1$) [2]. De ce fait l'expression (3.191) peut se mettre sous la forme

$$\Delta E \oint \frac{\partial p}{\partial E}\,dx = 2\pi\hbar. \tag{3.198}$$

Comme $\partial E/\partial p = v$, on a

$$\oint \frac{\partial p}{\partial E}\,dx = \oint \frac{dx}{v} = T.$$

D'où

$$\Delta E = \frac{2\pi}{T}\hbar = \hbar\omega_0. \tag{3.199}$$

---

[1] Si l'énergie est comptée à partir de $n = 1$ et non de $n = 0$, la formule (3.196) prend une forme légèrement différente mais équivalente: $E_n = \hbar\omega_0 (n - 1/2)$, où $n = 1, 2, 3, \ldots$ D'après le théorème d'oscillation le nombre de zéros (nœuds) de la fonction d'onde est égal soit à $(n - 1)$, si l'énergie est comptée à partir de $n = 1$, soit à n, si elle est comptée à partir de $n = 0$.

[2] Voir aussi la formule (3.180).

Ainsi, sur chacune des petites parties de l'énergie le spectre BKW est un spectre de niveaux équidistants.

De l'expression (3.191) résulte que pour $n \gg 1$ l'aire de la surface limitée par la trajectoire de phase fermée d'une particule d'énergie E est égale à $2\pi\hbar n$, n étant un nombre entier. Ceci signifie que toute la surface peut se diviser en n cases, ayant chacune une aire $2\pi\hbar$. Etant donné que n est le nombre d'états quantiques d'énergie inférieure ou égale à E, chaque case d'aire $2\pi\hbar$ dans l'espace de phase correspond à un état quantique. Un élément de volume de phase $\Delta q \Delta p$ peut contenir tout au plus

$$N = \Delta q \, \Delta p / 2\pi\hbar = \Delta \mathbf{k} \, \Delta q / 2\pi \tag{3.200}$$

états quantiques, où $\mathbf{k} = \mathbf{p}/\hbar$ est le *vecteur d'onde*. L'adjonction de chaque nouveau degré de liberté fait croître de $2\pi\hbar$ le nombre de dimensions du volume de phase. C'est ainsi par exemple que dans le cas d'un mouvement plan (rotateur plan) l'unité de volume de la case de phase est égale à $(2\pi\hbar)^2$.

Dans un volume géométrique (physique) à trois dimensions, correspondant à un espace de phase à six dimensions $\Delta x \, \Delta y \, \Delta z \times \times \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z$, le volume d'une case est égal à $(2\pi\hbar)^3$ et donc le nombre d'états quantiques par élément de volume est

$$N = \Delta x \, \Delta y \, \Delta z \, \Delta p_x \, \Delta p_y \, \Delta p_z / h^3. \tag{3.201}$$

Cette formule, qui caractérise la structure discontinue « atomistique » de l'espace de phase, est à la base de la statistique quantique (v. § 5.2). La discontinuité de l'espace de phase permet de mieux mettre en évidence le sens profond que présente la relation d'incertitude de Heisenberg:

$$\Delta p \, \Delta q \geqslant 2\pi\hbar.$$

Dans le monde microscopique, en décrivant l'état d'une particule, on peut dire seulement qu'elle se trouve dans une case donnée de volume de phase. Dans les limites d'un volume de phase élémentaire égal à $2\pi\hbar$ [ou à $(2\pi\hbar)^3$ dans le cas du mouvement tridimensionnel], déterminer l'état d'une particule est une chose qui n'a pas de sens car la particule « occupe » tout simplement une case « étant étendue sur elle ». Dans ces conditions il est parfaitement naturel que le quantum d'action de Planck $\hbar$ n'a point d'analogue en physique classique.

§ 3.10. Résolution de l'équation de Schrödinger pour des états stationnaires d'un oscillateur harmonique linéaire

Dans de nombreuses branches de la physique et surtout dans la théorie des oscillations et dans la théorie quantique du rayonnement, un rôle fondamental revient au problème d'*oscillateur harmonique linéaire* (OHL). Un OHL classique est un système sans frottement

(amortissement) sollicité par une force élastique de « rappel » $\mathcal{F} = -m_{0i}\omega_0^2 x = -fx$ qui se décrit par l'équation de Newton

$$m_{0i}\,(d^2x/dt^2) = -fx, \tag{3.202}$$

ou encore

$$\ddot{x} + \omega_0^2 x = 0. \tag{3.202a}$$

La solution de l'équation (3.202a) représente des oscillations sinusoïdales avec une pulsation propre $\omega_0 = \sqrt{f/m_{0i}}$. L'énergie potentielle de l'OHL varie comme le carré de x (fig. 3.17):

$$U(x) = |\mathcal{F}|\,x/2 = fx^2/2 = m_{0i}\omega_0^2 x^2/2. \tag{3.203}$$

Considérons l'analogue quantique d'une particule effectuant des oscillations linéaires de faible amplitude autour d'une certaine position d'équilibre. Ce sont par exemple les atomes dans les molécules qui sont animés par de telles oscillations quantiques. L'agitation thermique des atomes d'un solide peut être considérée elle aussi comme un ensemble des OHL quantiques (phonons). Les électrons de valence dans les corps solides peuvent effectuer des oscillations harmoniques par rapport à la carcasse ionique (plasmons) si on leur communique une énergie suffisante. Selon l'électrodynamique quantique, tout champ électromagnétique peut être représenté par un ensemble des OHL quantiques virtuels indépendants pour lesquels le nombre quantique n a le sens physique du nombre de photons (quanta) dans un type d'oscillations donné (v. § 4.2).

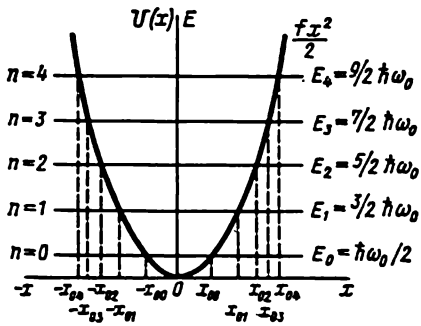


Fig. 3.17

L'équation de Schrödinger stationnaire pour un OHL s'écrit

$$\frac{d^2\psi_0(x)}{dx^2} + \frac{2m_{0i}}{\hbar^2}\left(E - \frac{m_{0i}\omega_0^2 x^2}{2}\right)\psi_0 = 0. \tag{3.204}$$

Notons:

$$\xi = \sqrt{m_{0i}\omega_0/\hbar}\;x = x/x_0, \quad \varepsilon = 2E/\hbar\omega_0. \tag{3.205}$$

Ecrivons l'équation de Schrödinger avec ces notations:

$$d^2\psi_0(\xi)/d\xi^2 + (\varepsilon - \xi^2)\,\psi_0(\xi) = 0. \tag{3.206}$$

La solution de cette équation se présente sous la forme

$$\psi_0(\xi) = Au(\xi)\exp(-\xi^2/2), \tag{3.207}$$

où le facteur A se détermine par la condition de normalisation.

La seule condition à la limite imposée à la fonction d'onde de l'OHL est que la fonction $\psi_0(\xi)$ s'annule lorsque $\xi \to \pm\infty$. En introduisant (3.207) dans (3.206), on obtient l'équation suivante pour la détermination de la fonction $u(\xi)$:

$$\frac{d^2u(\xi)}{d\xi^2} - 2\xi \frac{du(\xi)}{d\xi} + (\varepsilon - 1)\, u(\xi) = 0. \tag{3.208}$$

La solution de cette équation peut se présenter sous forme de série de puissances de ξ:

$$u(\xi) = \sum_{\nu=0}^{\infty} a_\nu \xi^\nu. \tag{3.209}$$

C'est la *méthode* dite *de polynômes* développée par Sommerfeld. La fonction d'onde s'écrit dans ce cas

$$\psi_0(\xi) = A \exp(-\xi^2/2) \sum_{\nu=0}^{\infty} a_\nu \xi^\nu. \tag{3.210}$$

En portant (3.209) dans (3.208), on obtient une formule récurrente pour la détermination des coefficients de la série [1]

$$a_{\nu+2} = a_\nu \frac{2\nu + 1 - \varepsilon}{(\nu+1)(\nu+2)}. \tag{3.211}$$

Pour que la fonction d'onde soit finie [2] pour toutes les valeurs de $\xi = x/x_0$, y compris pour $\xi \to \pm\infty$, la série (3.211) doit être ramenée à un polynôme, c'est-à-dire arrêtée par un terme déterminé. Soit par exemple $a_n \neq 0$ et $a_{n+2} = 0$. Alors

$$2n + 1 - \varepsilon_n = 0, \tag{3.212}$$

où $\nu = n$ est le numéro du terme par lequel se termine la série, c'est-à-dire un nombre entier ($n \geqslant 0$).

On en tire

$$\varepsilon_n = 2E_n/\hbar\omega_0 = 2n + 1, \tag{3.213}$$

ou encore

$$E_n = \hbar\omega_0 (n + 1/2). \tag{3.214}$$

Ainsi, l'énergie d'un OHL quantique ne peut prendre que des valeurs discontinues bien déterminées. On voit également que la solution exacte (3.214) de l'équation de Schrödinger pour des valeurs propres de l'énergie coïncide avec le spectre BKW (3.196) obtenu à l'approximation quasi classique (v. § 3.9). Ces deux résultats donnent une série de niveaux d'énergie équidistants, décalée par rapport aux niveaux d'énergie de l'ancienne théorie de Bohr d'une

---

[1] Pour plus de détails, voir par exemple [7].

[2] C'est la seule condition imposée à la fonction d'onde dans le cas d'un OHL car le mouvement de la particule n'est limité par aucun mur de potentiel infranchissable.

quantité égale à l'énergie de point zéro $\hbar\omega_0/2$ (v. fig. 3.17). L'ordre de grandeur de cette quantité peut être déterminé pour l'OHL, de même que pour tout puits de potentiel, sans procéder à la résolution de l'équation de Schrödinger, directement à partir de la relation d'incertitude de Heisenberg (3.15). En effet, d'après son ordre de grandeur l'énergie d'un OHL

$$E \geqslant (\Delta p)^2/2m_{0i} + m_{0i}\omega_0^2 (\Delta x)^2/2 \geqslant (\Delta p)^2/2m_{0i} + (m_{0i}\omega_0^2/2)\ (\hbar/\Delta p)^2.$$

La fonction $E = E(\Delta p)$ passe par un minimum pour $\Delta p = \Delta p_{\min} = (m_{0i}\omega_0\hbar)^{1/2}$. Ceci signifie que

$$E_{\min} \sim (\Delta p_{\min})^2/2m_{0i} = \hbar\omega_0/2.$$

La mécanique quantique a pu expliquer l'origine de cette énergie dans le cas des oscillateurs électromagnétiques en introduisant la notion d'*énergie de point zéro du champ électromagnétique dans le vide* (v. §§ 1.3 et 4.2). Dans le vide physique, il existe toujours, comme « fond », des photons virtuels de toutes les fréquences qui produisent le champ électromagnétique résiduel (de photons). Ce champ est maintenu de façon continue grâce à la création et l'annihilation de paires électron-positron (vide d'électrons-positrons):

$$\hbar\omega_0 + \hbar\omega_0' \to e^- + e^+ \to \hbar\omega_0' + \hbar\omega_0''',$$

ce qui signifie que selon la théorie quantique relativiste deux quanta d'énergies $\hbar\omega_0$ et $\hbar\omega_0'$ peuvent se transformer d'une manière virtuelle en une paire électron-positron qui n'existe que pendant un temps Δt admis par la relation d'incertitude:

$$\Delta t \sim \hbar/\Delta E = \hbar/2m_{0e}c^2.$$

Ici, $\Delta E = 2m_{0e}c^2$ est le double de la masse au repos de la paire électron-positron.

Puis, en s'annihilant, cette paire fait naître de nouveau deux quanta mais d'énergies différentes $\hbar\omega_0'' + \hbar\omega_0''' = \hbar\omega_0 + \hbar\omega_0'$. Une telle transformation virtuelle des particules est équivalente à la *diffusion de la lumière sur la lumière*. Ainsi, même en l'absence de photons réels ($T = 0$ K, $n = 0$), chaque type d'oscillations possède toujours un champ de rayonnement effectif $\hbar\omega_0/2$ avec lequel peuvent interagir les particules quantiques (électrons, atomes, molécules, etc.).

L'existence de cette interaction conduit à une série d'effets expérimentalement observables. Elle explique notamment l'émission spontanée de la lumière par des atomes et molécules excités (v. § 4.3), la diffusion de la lumière sur des vibrations nulles du réseau cristallin refroidi à une température $T \approx 0$ K, les transitions entre les niveaux vibrationnels nuls (transition $0 \to 0$) dans des molécules isotopiques (v. § 6.10), l'effet Lamb (décalage des niveaux dans un atome d'hydrogène), la position des niveaux d'énergie les plus bas d'un atome de positronium (v. § 1.3) et certains autres phénomènes.

Les polynômes (3.210) qui sont solutions de l'équation de Schrödinger (3.208) pour $\nu = n$ s'appellent *polynômes de Tchebychev-Hermite* et se notent $H_n(\xi)$. Ils satisfont à l'équation différentielle

$$\frac{d^2H_n}{d\xi^2} - 2\xi\frac{dH_n}{d\xi} + 2nH_n = 0 \qquad (3.215)$$

et peuvent se mettre sous la forme

$$H_n(\xi) = (-1)^n \exp(\xi^2)\frac{d^n[\exp(-\xi^2)]}{d\xi^n}. \qquad (3.216)$$

Ecrivons les cinq premiers polynômes de Tchebychev-Hermite:

$$H_0(\xi) = 1,\ H_1(\xi) = 2\xi,\ H_2(\xi) = 4\xi^2 - 2,$$
$$H_3(\xi) = 8\xi^3 - 12\xi,\ H_4(\xi) = 16\xi^4 - 48\xi^2 + 12,$$

où $\xi = x/x_0$ et $x_0 = (\hbar/m_{0l}\omega_0)^{1/2}$.

Le calcul du coefficient A_n à l'aide de la condition de normalisation (3.40) donne

$$A_n = (2^n n!\sqrt{\pi}\,x_0)^{-1/2}. \qquad (3.217)$$

En portant cette valeur de A_n dans (3.210), on obtient l'expression définitive pour les fonctions d'onde propres de l'OHL quantique:

$$\psi_{0n}(x) = (2^n n!\sqrt{\pi}\,x_0)^{-1/2}\exp[-(1/2)(x/x_0)^2]\,H_n(x/x_0). \qquad (3.218)$$

Dans l'état fondamental ($n = 0$),

$$\psi_{00}(x) = (\pi x_0^2)^{-1/4}\exp[-(1/2)(x/x_0)^2]. \qquad (3.219)$$

Dans le premier état excité ($n = 1$),

$$\psi_{01}(x) = -2(x/x_0)(2x_0\sqrt{\pi})^{-1/2}\exp[-(1/2)(x/x_0)^2]. \qquad (3.220)$$

Le polynôme de Tchebychev-Hermite possède n racines réelles. C'est un cas particulier du théorème d'oscillation dont il s'agissait au § 3.9. La fig. 3.18, *a* représente à titre d'exemple la fonction d'onde propre d'un OHL $\psi_{04}(x)$ correspondant à $n = 4$. Comme le montre la figure, cette fonction comporte à l'intérieur de l'intervalle considéré n nœuds, c'est-à-dire s'annule n fois. Aux fins de comparaison, on a représenté sur la fig. 3.18, *b* la fonction d'onde obtenue pour le même cas par la méthode d'approximation BKW. On voit que tant à l'intérieur qu'à l'extérieur de l'intervalle considéré, c'est-à-dire loin des points de retour $x = \pm x_0$, la méthode BKW donne des fonctions d'onde dont

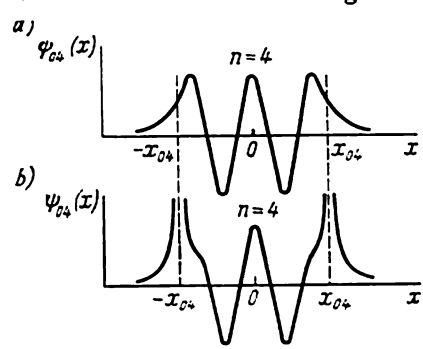


Fig. 3.18

la forme est voisine de celle des fonctions obtenues par la résolution exacte de l'équation de Schrödinger. Ce n'est qu'au voisinage immédiat de ces points que la fonction d'onde présente des discontinuités.

La fig. 3.19 montre l'allure des fonctions de distribution classiques $w_{cl}(x)$ et quantiques $w_q(x) = |\psi_{0n}(x)|^2$ pour quatre valeurs de n et indique les points de retour $\pm x_0$ pour un OHL classique de même énergie E que celle d'un OHL quantique. Comme $E = E(n)$ et $x_0 = x_0(E)$, les valeurs de x_0 sont différentes pour des nombres quantiques n différents (fig. 3.19). Il est évident que pour de faibles valeurs de n les fonctions de distribution classique et quantique sont nettement différentes. Lorsque $n = 0$, la fonction de distribution classique de l'OHL est une fonction delta égale à l'unité pour $x = 0$ (la particule est au repos), alors que pour $n \geqslant 1$, elle passe par ses valeurs maximales au voisinage des points de retour où la particule séjourne pendant le temps le plus long, sa vitesse s'annulant ici. Au voisinage de la position d'équilibre, la vitesse de la particule est maximale et donc la probabilité classique de présence de la particule en cet endroit est minimale [1]. La probabilité de trouver la particule dans l'état fondamental ($n = 0$) n'est pas égale à l'unité pour $x = 0$, mais elle est maximale au voisinage de ce point et diminue au fur et à mesure que l'on s'approche des points $x = \pm x_0$. A la différence d'un OHL classique, une particule quantique peut « pénétrer » aussi dans des régions où $|x| > x_0$. Lorsque le nombre quantique n augmente, c'est-à-dire que l'OHL quantique devient plus excité, sa fonction de distribution $w_q(x)$ commence à se rapprocher de la fonction de distribution classique $w_{cl}(x)$ considérée comme une certaine valeur moyenne autour de laquelle la fonction $w_q(x)$ effectue de rapides oscillations. C'est là encore une confirmation du principe de correspondance.

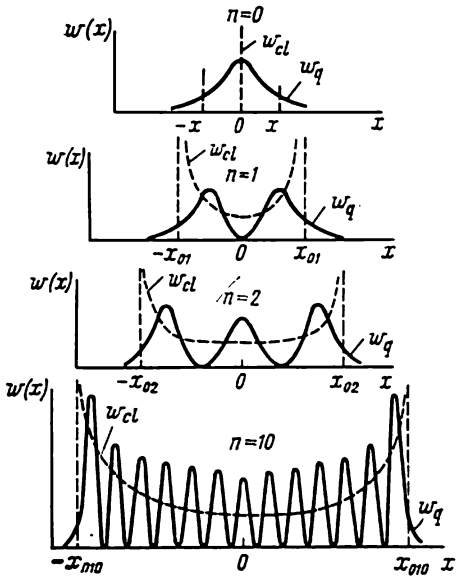


Fig. 3.19

---

[1] La valeur de $w_{cl}(x)$ se détermine par le rapport du temps $dt = dx/v(x)$ de séjour de la particule sur le tronçon dx au voisinage du point considéré à la période T d'oscillations.

Un cas plus général est celui d'un *oscillateur harmonique à trois dimensions* dans lequel les oscillations s'effectuent indépendamment sur trois fréquences différentes ω_1, ω_2 et ω_3 dans trois directions perpendiculaires entre elles.

L'énergie potentielle d'un oscillateur harmonique à trois dimensions a pour expression

$$U(x) = \frac{m_{0i}\omega_1^2}{2} x^2 + \frac{m_{0i}\omega_2^2}{2} y^2 + \frac{m_{0i}\omega_3^2}{2} z^2. \qquad (3.221)$$

En introduisant (3.221) dans l'équation de Schrödinger (3.39), on obtient

$$\Delta\psi_0 + \frac{2m_{0i}}{\hbar^2}\left[E - \frac{m_{0i}}{2}(\omega_1^2 x^2 + \omega_2^2 y^2 + \omega_3^2 z^2)\right]\psi_0 = 0. \qquad (3.222)$$

La solution de l'équation de Schrödinger est à chercher sous forme de produit de trois fonctions d'onde dont chacune ne dépend que d'une seule coordonnée:

$$\psi_0(x, y, z) = \psi_{01}(x)\,\psi_{02}(y)\,\psi_{03}(z). \qquad (3.223)$$

En portant (3.223) dans (3.222) et en séparant les variables, on obtient

$$\frac{d^2\psi_{0i}(x_i)}{dx_i^2} + \frac{2m_{0i}}{\hbar^2}\left[E_i - \frac{m_{0i}\omega_i^2 x_i^2}{2}\right]\psi_{0i}(x_i) = 0, \qquad (3.224)$$

où $i = 1, 2, 3$; $x_1 = x$, $x_2 = y$, $x_3 = z$; $E = E_1 + E_2 + E_3$.

On voit donc que le problème des fonctions propres et des énergies propres de l'équation de Schrödinger pour un oscillateur harmonique à trois dimensions se ramène au problème pour un oscillateur à une dimension qui a déjà été résolu plus haut dans le présent paragraphe. Nous pouvons donc écrire tout de suite l'expression donnant l'énergie totale d'un oscillateur quantique à trois dimensions:

$$E_{n_1, n_2, n_3} = \hbar\omega_1(n_1 + 1/2) + \hbar\omega_2(n_2 + 1/2) + \hbar\omega_3(n_3 + 1/2), \qquad (3.225)$$

où n_1, n_2, n_3 sont des entiers.

De l'expression (3.225) résulte que tous les niveaux d'énergie, sauf le niveau fondamental, d'un oscillateur quantique à trois dimensions sont dégénérés car une valeur donnée E_n peut s'obtenir pour différentes combinaisons de n_1, n_2 et n_3. La multiplicité de dégénérescence du n-ième niveau d'énergie se détermine par la formule

$$g_n = (1/2)(n + 1)(n + 2). \qquad (3.226)$$

Par exemple, pour $n = 1$, on a $g_1 = 3$, pour $n = 2$, $g_2 = 6$, et ainsi de suite.

La fonction d'onde décrivant l'état d'un oscillateur à trois dimensions est de la forme

$$\psi_{0n_1\ n_2, n_3}(x_1,\ x_2,\ x_3) = \left(\frac{m_{0i}\omega_1\omega_2\omega_3}{\hbar^3\pi^3}\right)^{1/4} \times \left[\frac{2^{-(n_1+n_2+n_3)}}{n_1!n_2!n_3!}\right] \times$$

$$\times e^{-\frac{\xi_1^2+\xi_2^2+\xi_3^2}{2}} H_{n_1}(\xi_1)\, H_{n_2}(\xi_2)\, H_{n_3}(\xi_3), \quad (3.227)$$

où $\xi = \sqrt{m_{0i}\omega_i/\hbar}\, x_i$ $(i = 1,\ 2,\ 3)$.

Dans le cas particulier d'un oscillateur isotrope à trois dimensions, les fréquences sont les mêmes pour toutes les directions ($\omega_1 = \omega_2 = \omega_3 = \omega_0$). Dans ce cas, l'énergie totale s'exprime, comme il résulte de l'expression (3.225), par

$$E_n = \hbar\omega_0\,(n + 3/2), \quad (3.228)$$

où $n = n_1 + n_2 + n_3$.

§ 3.11. Rotateur quantique rigide

Nous avons étudié jusqu'à présent seulement le mouvement de translation (ou oscillatoire) d'une particule microscopique quantique. Mais une telle particule peut également participer à un mouvement de rotation autour d'un certain axe O_1OO_2 (fig. 3.20), c'est-à-dire qu'elle peut posséder un moment de la quantité de mouvement $\mathbf{P}_L$ qui est défini en mécanique classique par le produit vectoriel de l'impulsion $\mathbf{p} = m_{0i}\mathbf{v}$ par le rayon vecteur $\mathbf{r}$ joignant la particule à l'axe de rotation, en d'autres termes $\mathbf{P}_L = [\mathbf{pr}] = \mathrm{C^{te}}$.

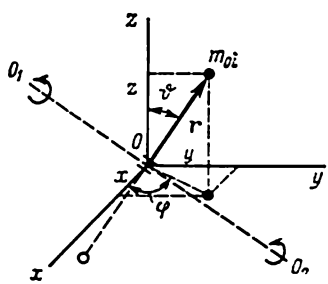


Fig. 3.20

Un système fermé de particules doit suivre toutes les lois de conservation et notamment la loi de conservation de l'énergie (hamiltonien $H = \mathrm{C^{te}}$), la loi de conservation de la quantité de mouvement ou de l'impulsion ($\mathbf{p} = m_{0i}\mathbf{v} = \mathrm{C^{te}}$) et la loi de conservation du moment de la quantité de mouvement ou du moment cinétique ($\mathbf{P}_L = [\mathbf{pr}] = \mathrm{C^{te}}$).

On sait que l'observation des lois de conservation est une conséquence de la symétrie des lois de la nature par rapport à certaines transformations. C'est ainsi que la loi de conservation de l'énergie traduit l'indépendance du hamiltonien d'un système fermé de particules vis-à-vis du temps de mesure (symétrie de déplacement dans le temps), la loi de conservation de l'impulsion exprime l'indépendance des résultats de l'expérience (symétrie de déplacement par translation dans l'espace) et enfin la loi de conservation du moment cinétique signifie l'indépendance des résultats de l'expérience vis-

à-vis de la rotation dans l'espace (symétrie de révolution). En d'autres termes, l'exécution de ces lois est liée à des propriétés déterminées de l'espace-temps: 1) homogénéité du temps ($H = C^{te}$); 2) homogénéité de l'espace ($\mathbf{p} = C^{te}$); 3) isotropie de l'espace ($\mathbf{P}_L = C^{te}$) [1]. L'isotropie de l'espace signifie que toutes les directions dans l'espace sont équivalentes et donc l'hamiltonien d'un système fermé doit rester inchangé lorsque tout le système tourne, comme un tout, autour de tout axe d'un angle quelconque, de même qu'il reste inchangé lors d'un déplacement par translation dans l'espace et dans le temps. Si le système est soumis à l'action d'un champ de force extérieur, le moment cinétique ne se conserve pas dans le cas général. Pourtant dans un champ à centre de symétrie, où toutes les directions dans l'espace issues du centre du champ sont équivalentes, la quantité $\mathbf{P}_L$ reste inchangée par rapport à ce centre. Si le champ présente une symétrie axiale, la composante du moment cinétique suivant l'axe de symétrie se conserve.

Toutes ces lois de conservation sont également valables en mécanique quantique. En particulier, en examinant le mouvement des électrons dans un atome, dans le champ coulombien à centre de symétrie du noyau atomique ou d'un atome ionisé, il faut tenir compte de la loi de conservation du moment cinétique. Il en est de même pour la rotation des atomes dans des molécules autour de certains axes de symétrie pour lesquels $\mathbf{P}_L \neq 0$. Dans chacun de ces cas la particule peut effectuer à la fois un mouvement de rotation et un mouvement oscillatoire (vibratoire) au cours duquel la distance $\mathbf{r}$ au centre ou à l'axe de rotation et donc le moment cinétique $\mathbf{P}_L$ varieront (mouvement de vibration-rotation).

Pourtant il est plus simple de considérer séparément le mouvement de rotation quantique en admettant que le mouvement de vibration est « congélé » (ce qui est réalisé en pratique si l'énergie thermique kT est inférieure à l'énergie du premier niveau de vibration excité de la molécule mais supérieure à l'énergie d'excitation de son état rotationnel). Un tel mouvement de rotation d'une microparticule est appelé *rotateur quantique rigide* (RQR). Au cours d'un tel mouvement l'énergie potentielle $U(\mathbf{r})$ de la particule ne varie pas parce que tout se passe comme si l'objet microscopique était « fixé » sur une « barre » rigide (v. fig. 3.20). Supposons que $U(\mathbf{r}) = 0$ et écrivons l'équation de Schrödinger

$$\Delta\psi_0 + (2m_{0l}/\hbar^2)\, E\psi_0 = 0 \qquad (3.229)$$

en coordonnées sphériques (r, ϑ, φ):

$$\frac{1}{r^2 \sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\,\frac{\partial\psi_0}{\partial\vartheta}\right) + \frac{1}{r^2 \sin^2\vartheta}\frac{\partial^2\psi_0}{\partial\varphi^2} + \frac{2m_{0l}E}{\hbar^2}\psi_0 = 0, \qquad (3.230)$$

[1] Une autre propriété importante de l'espace est sa symétrie-miroir (loi de conservation de la parité) lorsque le côté gauche est remplacé par le côté droit. Pourtant il est à noter que dans certains types d'interactions (faibles) des particules la parité peut changer.

où r est la distance de l'origine des coordonnées à une particule de masse m_{0i} (dans le cas d'un RQR $r = C^{te}$); ϑ, l'angle formé entre l'axe z et le rayon vecteur $\mathbf{r}$; φ, l'angle azimutal (angle formé entre l'axe x et la projection de $\mathbf{r}$ sur le plan xy); $x = r \sin \vartheta \cos \varphi$, $y = r \sin \vartheta \sin \varphi$, $z = r \cos \varphi$.

Cherchons la solution de l'équation (3.230) sous la forme du produit de deux fonctions dont chacune ne dépend que d'une seule coordonnée:

$$\psi_0 (\vartheta, \varphi) = \theta (\vartheta) \Phi (\varphi). \tag{3.231}$$

En introduisant (3.231) dans (3.230) et en multipliant chaque terme de l'équation (3.230) par $r^2 \sin \vartheta / \theta \Phi$, on obtient

$$\frac{\sin \vartheta}{\theta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial \theta}{\partial \vartheta} \right) + \frac{2 m_{0i} E r^2}{\hbar^2} \sin^2 \vartheta = - \frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2}. \tag{3.231a}$$

Comme le premier membre de l'équation est fonction uniquement de ϑ et le second membre est fonction uniquement de φ, les deux membres peuvent être égaux l'un à l'autre pour toutes valeurs de ϑ et φ pourvu que chacun d'eux soit une constante (paramètre de séparation) que nous désignerons par m^2. Ainsi l'équation (3.231a) se sépare en deux équations:

$$\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial \theta}{\partial \vartheta} \right) + \left(\varkappa - \frac{m^2}{\sin^2 \vartheta} \right) \theta = 0, \tag{3.232}$$

$$\partial^2 \Phi / \partial \varphi^2 = - m^2 \Phi, \tag{3.233}$$

où $\varkappa = 2 m_{0i} r^2 E / \hbar^2 = 2 I E / \hbar^2$, $I = m_{0i} r^2$ étant le moment d'inertie.

La solution de l'équation (3.233) est, à une constante près, la fonction périodique

$$\Phi (\varphi) = \exp (\pm i m \varphi) = \cos m \varphi \pm i \sin m \varphi. \tag{3.234}$$

La condition d'univocité de la fonction d'onde exige que la solution reste inchangée lorsque le système effectue une rotation d'un angle de 2π. Ceci est possible si m est un nombre entier quelconque (positif ou négatif): $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \ldots$ Pour des raisons qui seront expliquées un peu plus loin (v. §§ 3.12, 3.13 et 6.7), ce nombre s'appelle *nombre quantique magnétique* [1].

Pour ramener l'équation (3.233) à l'équation de Legendre connue en mathématiques, substituons à sa variable ϑ $(0 \leqslant \vartheta \leqslant \pi)$ la variable $\xi = \cos \vartheta$ $(-1 \leqslant \xi \leqslant 1)$. Dans ce cas $\theta (\vartheta) \to \chi (\xi)$. En

[1] On peut pourtant remarquer dès maintenant que la rotation, c'est-à-dire le moment cinétique $\mathbf{P}_L$ d'une particule électriquement chargée provoque l'apparition d'un courant électrique fermé et donc d'un moment magnétique μ_L dont la direction par rapport au moment cinétique se détermine par le signe de la charge électrique e_i de la particule. Pour $e_i > 0$, le moment μ_L est orienté suivant $\mathbf{P}_L$ et pour $e_i < 0$ dans le sens opposé.

tenant compte de ce que $\sin^2\vartheta = 1 - \xi^2$, $d\vartheta = -d\xi/\sin\vartheta$, on obtient au lieu de (3.233) l'équation

$$(1 - \xi^2)\,\chi'' - 2\xi\chi' + [\varkappa - m^2/(1 - \xi^2)]\,\chi = 0, \qquad (3.235)$$

où $\chi' = d\chi/d\xi$.

Elle est connue sous le nom d'*équation associée de Legendre*. Etant une équation différentielle du deuxième ordre, elle possède deux solutions linéairement indépendantes. Les $\xi = \pm 1$ sont les points singuliers de l'équation en lesquels les deux solutions tendent vers l'infini à moins que la quantité $\varkappa$ ne prenne certaines valeurs spéciales (ce qui signifie que les points $\xi = \pm 1$ ne sont pas des points singuliers essentiels). Puisqu'une fonction d'onde doit être finie pour toutes les valeurs de ξ, les solutions physiquement admissibles de l'équation (3.236) doivent se présenter sous forme de polynôme en ξ:

$$\chi(\xi) = (1 - \xi^2)^{|m|/2} \sum_{\nu=0}^{l-|m|} a_\nu \xi^\nu = (1 - \xi^2)^{|m|/2}\, u(\xi). \qquad (3.236)$$

Lorsque $m = 0$, les polynômes $u(\xi) = P_l(\xi)$ sont dits *polynômes de Legendre*. La solution doit dépendre de la valeur absolue $|m|$ parce que dans l'équation (3.235) ce nombre quantique ne figure qu'au carré. L'indice est $0 \leqslant \nu \leqslant l - |m|$, l étant un entier. En portant (3.237) dans (3.236), on obtient

$$(1 - \xi^2)\,u'' - 2\,(|m| + 1)\,\xi u' + (\varkappa - m^2 - |m|)\,u = 0. \qquad (3.237)$$

Calculons les dérivées première et seconde de $u(\xi)$, il vient

$$u'(\xi) = a_1 + 2a_2(\xi) + \ldots + \nu a_\nu \xi^{\nu-1} = \\ = \sum_{\nu=1} \nu a_\nu \xi^{\nu-1} = \sum_{\nu=0} (\nu + 1)\, a_{\nu+1} \xi^\nu, \qquad (3.238)$$

$$u''(\xi) = \sum_{\nu=0} (\nu + 2)(\nu + 1)\, a_{\nu+2} \xi^\nu. \qquad (3.239)$$

En introduisant (3.238) et (3.239) dans (3.237), on obtient

$$\sum_\nu \{(\nu + 2)(\nu + 1)\, a_{\nu+2} - [\nu(\nu - 1) + 2(|m| + 1)\,\nu - \\ - \varkappa + |m| + m^2]\, a_\nu\}\, \xi^\nu = 0. \qquad (3.240)$$

L'égalité (3.240) ne peut se vérifier pour toutes les valeurs de ξ que si les coefficients de tous les ξ^ν sont nuls. Par conséquent, on peut écrire

$$(\nu + 2)(\nu + 1)\, a_{\nu+2} - [\nu(\nu - 1) + 2(|m| + 1)\,\nu - \\ - \varkappa + |m| + m^2]\, a = 0.$$

On en déduit la *relation de récurrence* pour les coefficients de la série (3.236):

$$a_{\nu+2} = a_\nu \frac{\nu(\nu-1)+2(|m|+1)\nu-\varkappa+|m|+m^2}{(\nu+1)(\nu+2)}. \qquad (3.241)$$

L'équation de Legendre (3.237) étant homogène, le coefficient a_0 (a_ν pour $\nu = 0$) peut être choisi à partir des conditions de normalisation de la fonction d'onde. Comme il résulte de (3.241), le polynôme (3.236) peut contenir soit uniquement des puissances paires, soit uniquement des puissances impaires de ξ (suivant le choix de a_0 ou a_1 en tant que premier coefficient de la série). La série (3.236) sera finie pour toutes les valeurs de ξ si elle est terminée par une valeur quelconque mais finie de $\nu' \geqslant 0$. Dans ce cas $a_{\nu'} \neq 0$, alors que $a_{\nu'+2} = 0$. Dans ces conditions tous les autres coefficients seront nuls eux aussi. Pour que cette condition soit satisfaite, il suffit que le numérateur de la relation (3.241) s'annule pour une certaine valeur $\nu' \geqslant 0$ pour laquelle la constante de séparation est égale à

$$\varkappa = \nu'(\nu'-1) + 2(|m|+1)\nu' + |m|(|m|+1) = \\ = (\nu' + |m|)(\nu' + |m| + 1). \qquad (3.242)$$

Désignons par l l'entier $(\nu' + |m|)$, c'est-à-dire que $\nu' = l - |m|$. L'expression (3.242) peut alors s'écrire

$$\varkappa = l(l+1). \qquad (3.243)$$

Puisque $\nu' \geqslant 0$, $|m| \leqslant l = (\nu' + |m|)$. Le nombre l s'appelle *nombre quantique orbital*. Il détermine la valeur du *moment cinétique orbital* $\mathbf{P}_L$.

En tenant compte que $\varkappa = 2m_{0t}r^2E/\hbar^2 = 2IE/\hbar^2$, on peut écrire l'expression donnant les énergies propres du RQR sous la forme

$$E_l = \hbar^2\varkappa/2I = (\hbar^2/2I)\, l(l+1), \qquad (3.244)$$

où I est le moment d'inertie du système et $l \geqslant 0, 1, 2, 3, \ldots$

On voit que l'énergie du RQR est dégénérée par rapport au nombre quantique m. En outre, pour $l = 0$, l'énergie $E_0 = 0$, ce qui signifie que le RQR ne peut pas être animé d'une « rotation nulle » pareille à l'énergie de point zéro $E_0 = \hbar\omega_0/2$ d'un oscillateur harmonique linéaire. L'énergie du RQR peut également s'exprimer par l'intermédiaire du moment d'inertie I et de la fréquence angulaire ω ou par l'intermédiaire du moment d'inertie et du moment cinétique $\mathbf{P}_L$:

$$E = I\omega^2/2 = P_L^2/2I. \qquad (3.245)$$

Le rapprochement entre les expressions (3.245) et (3.244) donne

$$P_L = \hbar\sqrt{l(l+1)}. \qquad (3.246)$$

Cette expression de P_L, rigoureuse en termes de mécanique quantique, coïncide pour de fortes valeurs de l ($l \gg 1$) avec le pre-

mier postulat de Bohr de l'ancienne théorie quantique (Bohr, 1913) selon lequel l'électron ne peut suivre dans l'atome qu'une orbite où $|P_L| = \hbar l$, l étant un nombre entier (la théorie de Bohr fait intervenir au lieu du nombre l un *nombre quantique azimutal* n_φ qui prend des valeurs entières, égales ou supérieures à l'unité).

L'expression de la fonction d'onde décrivant l'état d'un RQR est de la forme

$$\psi_0(\vartheta, \varphi) = \theta(\vartheta)\,\Phi(\varphi) = A\left(\sin^{|m|}\vartheta \sum_{\nu=0,1}^{\nu'=l-|m|} a_\nu \cos^\nu \vartheta\right) \times$$
$$\times\, e^{\pm i|m|\varphi} = AY_l^m(\vartheta, \varphi) = AP_l^m(\vartheta)\exp(\pm i\,|m|\,\varphi), \quad (3.247)$$

où A est la constante de normalisation.

Les fonctions $Y_l^m(\vartheta, \varphi)$ sont des *fonctions sphériques* (harmoniques sphériques), alors que les fonctions $P_l^m(\vartheta)$ sont des *polynômes associés de Legendre*. Ces dernières fonctions peuvent se mettre sous la forme

$$P_l^m(\vartheta) = \sin^{|m|}\vartheta\,\frac{d^{|m|}P_l(\cos\vartheta)}{(d\cos\vartheta)^{|m|}}, \quad (3.248)$$

où

$$P_l(\vartheta) = \frac{1}{2^l l!}\,\frac{d^l}{(d\cos\vartheta)^l}(\cos^2\vartheta - 1)^l \quad (3.249)$$

est un polynôme ordinaire de Legendre.

Le Tableau 3.1 indique à titre d'exemple quelques fonctions sphériques normées $Y_l^m(\vartheta, \varphi)$ obtenues à l'aide de la relation de récurrence (3.241). Comme le montrent l'expression (3.247) et le Tableau 3.1, l'équation de Schrödinger possède pour $l = 1$ trois solutions indépendantes correspondant à $m = 0, \pm 1$. Les combinaisons linéaires de ces solutions, par exemple

$$Y_{1,+1} + Y_{1,-1} = (3/\sqrt{8\pi})\sin\vartheta\cos\varphi \sim x/r, \quad (3.250)$$

$$Y_{1,+1} - Y_{1,-1} = (3/\sqrt{8\pi})\sin\vartheta\sin\varphi \sim y/r, \quad (3.251)$$

peuvent être elles aussi solutions de cette équation. Des combinaisons analogues peuvent s'écrire pour $l \geqslant 2$. Plus grandes sont les valeurs du nombre quantique l, plus compliquée est la fonction $Y_l(\vartheta)$. Pour $l = 0$ et $l = 1$, elle est susceptible d'une interprétation géométrique simple. La première fonction sphérique Y_{00} représente une sphère de rayon $(4\pi)^{-1/2}$. Le carré du module de cette fonction d'onde est $w_{00}(\vartheta, \varphi) = |Y_{00}|^2 = (4\pi)^{-1}$. Par conséquent, l'intégrale étendue sur tout le volume s'exprime par

$$\int_\Omega w_{00}(\vartheta, \varphi)\,d\Omega = (4\pi)^{-1}\int_\Omega \sin\vartheta\,d\vartheta\,d\varphi = 1, \quad (3.252)$$

Tableau 3.1

l	m	$Y_l^m(\vartheta, \varphi)$
0	0	$1/\sqrt{4\pi}$
1	0	$\sqrt{3/4\pi}\cos\vartheta$
1	± 1	$\sqrt{3/8\pi}\sin\vartheta\exp(\pm i\varphi)$
2	0	$\sqrt{5/16\pi}(3\cos^2\vartheta - 1)$
2	± 1	$\sqrt{15/8\pi}\sin\vartheta\cos\vartheta\exp(\pm i\varphi)$
2	± 2	$[(\sqrt{15/2\pi})/4]\sin^2\vartheta\exp(\pm 2i\varphi)$
3	0	$\sqrt{7/16\pi}(5\cos^3\vartheta - 3\cos\vartheta)$
3	± 1	$(\sqrt{21/4\pi}/4)\sin\vartheta(5\cos\vartheta - 1)\exp(\pm i\varphi)$

comme il fallait s'y attendre en partant de la signification physique de la fonction de distribution $w(\vartheta, \varphi)$.

La fonction de distribution $w_{00}(\vartheta, \varphi)$ à symétrie sphérique signifie que dans l'état fondamental du RQR la probabilité de présence de la particule microscopique sur la surface de la sphère de rayon $r = \mathrm{C^{te}}$ est la même pour tous les angles ϑ et φ (fig. 3.21, *a*).

En examinant l'analogue mécanique du RQR représenté sur la fig. 3.20, nous voyons qu'à l'état fondamental, non excité, du RQR correspond le cas où la « bille » de masse m_{0l} n'est pas encore « lancée » sur une orbite déterminée. Dans ce cas, l'axe de rotation O_1OO_2 n'est pas « stabilisé » et peut donc effectuer des rotations désordonnées dans l'espace au cours desquelles la « bille » décrit une surface sphérique. Lorsqu'on « lance la bille », c'est-à-dire lorsqu'on lui communique une certaine impulsion, elle acquerra un moment cinétique $\mathbf{P}_L$ par rapport à l'axe O_1OO_2 et son mouvement ne sera plus sphériquement isotrope. Selon les lois classiques, la « bille » commencera à se mouvoir dans un certain plan suivant une orbite circulaire déterminée qui fait un angle ϑ avec l'axe z. Par exemple, pour $\vartheta = 0$, la « bille » sera placée sur l'orbite dont $\varphi = 0$, c'est-à-dire sur l'« orbite polaire ». Dans ce cas le plan équatorial $\vartheta = \pi/2$ est un plan nodal.

Selon la théorie quantique, une particule microscopique se trouvant dans l'état $l = 1$ et $m = 0$, de même que dans d'autres états, ne possède pas d'orbite déterminée. Dans ce premier état excité, la fonction de distribution $w_{10}(\vartheta)$ pour le RQR présente un caractère anisotrope avec un maximum de probabilité de présence de la particule au voisinage d'un plan passant par les axes z et x (fig. 3.21, *b*):

$$dw_{10}(\vartheta) = (^3/_4\pi)\cos^2\vartheta\, d\Omega. \tag{3.253}$$

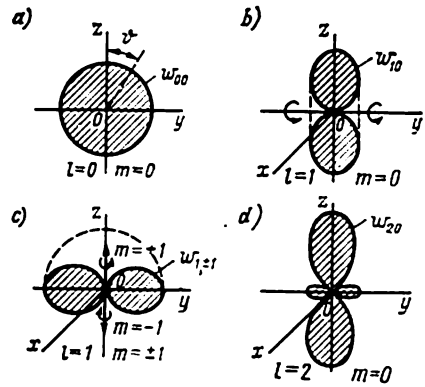


Fig. 3.21

L'axe de rotation O_1OO_2 se confond avec l'axe y. Dans l'état $l = 1$, $m = \pm1$, le maximum de probabilité de présence de la particule se situe dans le plan xy et l'angle φ varie de 0 à 2π au cours de chaque période de révolution (fig. 3.21, *c*). L'axe de rotation coïncide avec l'axe z. Deux signes devant le nombre quantique m signifient que le moment cinétique $\mathbf{P}_L$ peut être orienté soit suivant l'axe z (vers le haut). soit dans le sens opposé (vers le bas) selon que la particule tourne dans le sens des aiguilles d'une montre ou dans le sens opposé. Dans ce cas la fonction de répartition est de la forme

$$dw_{1,\pm1} = \left(\frac{3}{8}\pi\right)\sin^2\vartheta\, d\Omega. \tag{3.254}$$

La fig. 3.21, *d* correspond au cas de $l = 2$, $m = 0$.

A remarquer que pour obtenir la fonction d'onde complète du RQR il faut multiplier la fonction d'onde stationnaire $\psi_0(r, \vartheta, \varphi)$ par le facteur temporel $\exp(-iEt/\hbar)$, où $E = \hbar\omega = (\hbar^2/2I)\, l\,(l + 1)$. Pour $l = 0$ il n'y a pas de rotation, c'est-à-dire que $\omega = 0$. Ceci signifie que le facteur temporel n'intervient dans la fonction d'onde du RQR qu'à partir de $l \geqslant 1$.

§ 3.12. Résolution de l'équation de Schrödinger pour un atome hydrogénoïde

On peut maintenant passer à la résolution du problème de la mécanique quantique relatif à l'état d'un électron dans le champ du noyau de l'atome d'hydrogène ou dans le champ d'un autre atome ionisé à un seul électron périphérique. De tels atomes sont dits *hydrogénoïdes*.

Pour simplifier le problème, tenons compte du fait que le rapport de la masse au repos m_{0e} de l'électron à la masse au repos m_{0p}

du proton et, à plus forte raison, à celle des noyaux de nombre atomique $Z > 1$, est une petite quantité ($m_{0p}/m_{0e} \approx 1836{,}5$). Ceci permet d'admettre avec une bonne approximation que le noyau est au repos ($M_N \to \infty$) et de prendre sa position pour origine des coordonnées sphériques (v. fig. 3.20). Nous supposerons que le noyau (atome ionisé) et l'électron constituent des charges électriques ponctuelles (Ze et $-e$) et interagissent l'un avec l'autre suivant la loi de Coulomb. Dans ces conditions, l'énergie potentielle aura la forme d'un champ d'attraction à symétrie sphérique (champ coulombien):

$$U(r) = -Ze^2/r. \qquad (3.255)$$

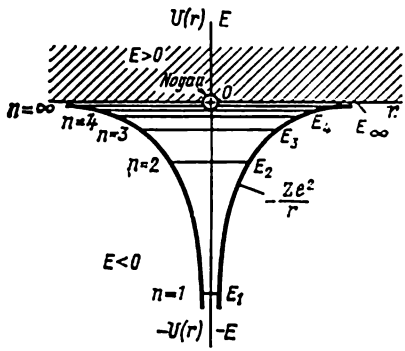


Fig. 3.22

Pour l'atome d'hydrogène et les ions hydrogénoïdes, $Z = 1$. Ainsi le problème se ramène à la résolution de l'équation de Schrödinger pour des états liés de l'électron dans un puits de potentiel à trois dimensions ayant la forme d'un « entonnoir coulombien » (fig. 3.22). Pour zéro de l'énergie nous prenons une telle énergie du système pour laquelle le noyau et l'électron se trouvent au repos à une distance infiniment grande l'un de l'autre. Pratiquement ils doivent être séparés par une distance telle que l'électron puisse être considéré comme libre. On dit dans ce cas que l'atome est ionisé. A des états liés de l'électron dans l'atome correspondra une énergie négative ($E < 0$) et à un électron se déplaçant librement à l'extérieur de l'atome une énergie positive ($E > 0$).

Ecrivons l'équation de Schrödinger sous la forme

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi_0}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial\psi_0}{\partial\vartheta}\right)+$$
$$+\frac{1}{r^2\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2\psi_0}{\partial\varphi^2}+\frac{2m_{0e}}{\hbar^2}\left(E+\frac{Ze^2}{r}\right)\psi_0=0. \qquad (3.256)$$

Dans le cas général, l'équation à trois dimensions de Schrödinger ne peut pas avoir une solution exacte si l'on n'arrive pas à la ramener, par séparation des variables, à des équations ordinaires, chacune à une seule variable. Il se trouve qu'en coordonnées sphériques (ainsi qu'en coordonnées paraboliques et dans certains autres systèmes de coordonnées) une telle séparation des variables est possible. Cherchons donc la fonction d'onde $\psi_0(\mathbf{r})$, à un coefficient de normalisation constant près, sous forme de produit de trois fonctions:

$$\psi_0(\mathbf{r}) = R(r)\,\theta(\vartheta)\,\Phi(\varphi), \qquad (3.257)$$

où $R(r)$ est la partie radiale et $\mathcal{F}(\vartheta, \varphi) = \theta(\vartheta)\,\Phi(\varphi)$ la partie angulaire de la fonction d'onde.

Si l'on introduit (3.257) dans (3.256) et si l'on multiplie tous les termes de l'équation par $r^2/R\mathcal{F}$, on obtient

$$\frac{1}{R}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)+\frac{2m_{0e}}{\hbar^2}\left(E+\frac{Ze^2}{r}\right)r^2=$$
$$=-\frac{1}{\mathcal{F}\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial\mathcal{F}}{\partial\vartheta}\right)-\frac{1}{\mathcal{F}\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2\mathcal{F}}{\partial\varphi^2}. \quad (3.258)$$

Comme le premier membre de cette équation dépend uniquement de r et le second membre uniquement des angles ϑ et φ, ils ne peuvent être égaux l'un à l'autre pour toutes les valeurs de r, ϑ et φ que si chacun d'eux est une constante. Désignons cette constante de séparation par $\varkappa$. Nous obtenons ainsi deux équations:

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)+\left[\frac{2m_{0e}}{\hbar^2}\left(E+\frac{Ze^2}{r}\right)-\frac{\varkappa}{r^2}\right]R=0, \quad (3.259)$$

$$\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial\mathcal{F}}{\partial\vartheta}\right)+\frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2\mathcal{F}}{\partial\varphi^2}+\varkappa\mathcal{F}=0. \quad (3.260)$$

En posant $\mathcal{F}(\vartheta, \varphi) = \theta(\vartheta)\,\Phi(\varphi)$, effectuons la séparation des variables de la même manière qu'au § 3.11, en portant $\mathcal{F}(\vartheta, \varphi)$ dans l'équation (3.260), en multipliant tous ses termes par $\sin^2\vartheta/\theta\Phi$ et en introduisant ensuite la constante de séparation m^2. Alors, l'équation (3.260) se sépare à son tour en deux équations différentielles ordinaires:

$$\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{d\theta}{d\vartheta}\right)+\left(\varkappa-\frac{m^2}{\sin^2\vartheta}\right)\theta=0, \quad (3.261)$$

$$d^2\Phi/d\varphi^2=-m^2\Phi \quad (3.262)$$

Ces équations sont tout à fait identiques aux équations (3.232) et (3.233) obtenues pour un rotateur quantique rigide et résolues au paragraphe précédent. Nous y avons obtenu aussi bien la partie angulaire de la fonction d'onde (v. formule (3.247)) que la valeur du paramètre de séparation $\varkappa$ pour laquelle les fonctions d'onde restent finies et univoques quelles que soient les valeurs de ϑ et φ. Il a été montré que $\varkappa = l(l+1)$, où l est le nombre quantique orbital ($l = 0, 1, 2, 3, \ldots$), et que $l \geqslant |m|$, où m est le nombre quantique magnétique ($m = 0, \pm1, \pm2, \pm3, \ldots, \pm(l-1)$). Ainsi le problème de la détermination de la partie angulaire de la fonction d'onde $\mathcal{F}(\vartheta, \varphi)$ pour un électron dans des atomes hydrogénoïdes se ramène au problème connu de rotateur quantique rigide (RQR), alors que la fonction $\mathcal{F}(\vartheta, \varphi)$ coïncide avec les fonctions sphériques $Y_l^m(\vartheta, \varphi)$. Il ne reste donc à résoudre l'équation (3.259) que pour la partie radiale de la fonction d'onde en y portant la valeur $\varkappa = l(l+1)$:

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)+\left[\frac{2m_{0e}}{\hbar^2}\left(E+\frac{Ze^2}{r}\right)-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]R=0. \quad (3.263)$$

Après la dérivation par rapport à r cette équation peut s'écrire sous la forme

$$\frac{d^2R}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{dR}{dr}+\left[A+\frac{2B}{r}-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]R=0, \qquad (3.264)$$

où on a noté: $A = 2m_{0e}E/\hbar^2$, $B = m_{0e}Ze^2/\hbar^2$.

Comme nous nous intéressons à l'état d'un électron lié au noyau, pour lequel $E = [(m_{0e}v^2/2) - Ze^2/r] < 0$, nous pouvons conclure que $A < 0$.

Introduisons un rayon sans dimension $\rho = 2r/r_0$ avec $r_0 = (-A)^{-1/2}$. Après la multiplication par $r_0^2/4$ l'équation (3.264) devient

$$R''+\frac{2}{\rho}R'+\left[\frac{B}{\sqrt{-A}}\frac{1}{\rho}-\frac{l(l+1)}{\rho^2}-\frac{1}{4}\right]R=0, \qquad (3.265)$$

où $R' = dR/d\rho$.

Cherchons d'abord une solution asymptotique de l'équation (3.265) pour $r \to \infty$ ($\rho \gg 1$). Dans ce cas l'équation (3.265) prend une forme beaucoup plus simple

$$R'' - R/4 = 0. \qquad (3.266)$$

La solution générale de cette équation se présente sous la forme:

$$R = C_1 \exp(-\rho/2) + C_2 \exp(\rho/2). \qquad (3.267)$$

Puisque la fonction d'onde ψ_0 (r) doit être finie pour toutes les valeurs de r, y compris pour $r = \infty$, le coefficient $C_2 = 0$, c'est-à-dire que

$$R(\rho) = C_1 \exp(-\rho/2). \qquad (3.268)$$

Cherchons la solution générale de l'équation (3.265), valable pour toutes les valeurs de ρ et non seulement pour $\rho \to \infty$, sous la forme du produit de la solution asymptotique (3.268) par un certain polynôme $C(\rho)$ qui est à déterminer. Ainsi, nous admettrons que

$$R(\rho) = C(\rho) \exp(-\rho/2). \qquad (3.269)$$

En introduisant (3.269) dans (3.265), on obtient

$$C''+\left(\frac{2}{\rho}-1\right)C'+\left[\left(\frac{B}{\sqrt{-A}}-1\right)\frac{1}{\rho}-\frac{l(l+1)}{\rho^2}\right]C=0. \qquad (3.270)$$

Cette équation comporte un point singulier non essentiel $\rho = 0$. De ce fait, cherchons sa solution sous la forme d'un polynôme (pareillement à ce que nous avons fait au § 3.11 lors de la résolution de l'équation (3.235)):

$$C(\rho)=\rho^l\sum_{\mu=0} b_\mu\rho^\mu=\sum_{\mu=0} b_\mu\rho^{(\mu+l)}. \qquad (3.271)$$

Déterminons $C'(\rho)$ et $C''(\rho)$:

$$C'(\rho) = \sum_{\mu} b_{\mu} (\mu + l) \rho^{\mu+l-1}, \tag{3.272}$$

$$C''(\rho) = \sum_{\mu} b_{\mu} (\mu + l)(\mu + l - 1) \rho^{\mu+l-2}. \tag{3.273}$$

Si l'on reporte les expressions (3.272) et (3.273) dans l'équation (3.270) et si l'on groupe les termes en $\rho^{\mu+l-1}$ [en faisant à cet effet un changement d'indices $\mu \to (\mu + 1)$], on obtient

$$\sum_{\mu} \Big\{ b_{\mu} [(\mu + l + 1)(l + \mu + 2) - (l + 1)] - \\ - b_{\mu} \Big[(\mu + l + 1) - \frac{B}{\sqrt{-A}} \Big] \Big\} \rho^{l+\mu-1} = 0. \tag{3.274}$$

Pour que ce polynôme soit nul, il faut annuler les coefficients de toutes les puissances de ρ, ce qui donne une relation de récurrence pour les coefficients de la série

$$b_{\mu+1} = b_{\mu} \frac{(l+\mu+1) - B/\sqrt{-A}}{(\mu+l+1)(l+\mu+2) - l(l+1)}. \tag{3.275}$$

La série (3.271) doit contenir un nombre quelconque mais fini de termes. C'est seulement dans ce cas que la fonction d'onde $R(\rho)$ ne tendra pas vers l'infini quand $\rho \to \infty$ parce que le facteur exponentiel $\exp(-\rho/2)$ intervenant dans (3.269) décroîtra plus vite que n'importe quelle puissance finie ρ^{μ}. Pour que la série (3.271) soit un polynôme, il faut et il suffit que le numérateur de (3.275) soit nul pour une certaine valeur de $\mu = \mu'$. Il s'ensuit que

$$B/\sqrt{-A} = l + \mu' + 1. \tag{3.276}$$

En y introduisant les valeurs de A et B, on obtient l'expression suivante pour les valeurs propres de l'énergie de l'électron dans un atome:

$$E_{\mu'} = -\frac{m_{0e} e^4 Z^2}{2\hbar^2} \frac{1}{(\mu' + l + 1)^2}, \tag{3.277}$$

ou encore

$$E_n = -\frac{m_{0e} e^4 Z^2}{2\hbar^2 n^2}, \tag{3.278}$$

où $n = \mu' + l + 1$ est un nombre entier supérieur à zéro ($n = 1, 2, 3, \ldots, \infty$).

En effet, puisque $\mu' \geqslant 0$ et l est un entier ($l = 0, 1, 2, 3, \ldots, \infty$), on a $n \geqslant l$. De surcroît, $l = (n - 1 - \mu') \leqslant (n - 1)$. Le nombre n est appelé *nombre quantique principal*, et le nombre $\mu' \equiv n_r = (n - l - 1)$, *nombre quantique radial*.

Ainsi, la résolution rigoureuse de l'équation de Schrödinger sans adopter aucune hypothèse supplémentaire sur le caractère du mouvement de l'électron dans un atome, en particulier, sans postuler des orbites choisies, circulaires ou elliptiques, permet d'obtenir théoriquement pour un atome hydrogénoïde un spectre énergétique discontinu qui est en bon accord avec l'expérience (fig. 3.23).

La formule (3.278) a été obtenue pour la première fois par Bohr à partir des considérations purement intuitives, sur la base du postulat des états stationnaires (quantiques) particuliers dans lesquels peut se trouver un atome. En mécanique quantique, elle a été déduite de façon rigoureuse à l'aide de la *mécanique des matrices* [1]. En faisant usage des *unités atomiques* ($e = 1$, $m = 1$, $\hbar = 1$) qui sont particulièrement commodes dans le cas du champ coulombien, on peut mettre la formule (3.278) sous une forme plus compacte:

$$E_n = -Z^2/2n^2. \qquad (3.279)$$

Le niveau fondamental (normal) de l'atome d'hydrogène ($Z = 1$) correspond à $n = 1$:

$$E_1 = -1 \text{ Ry} = -13{,}6 \text{ eV}, \qquad (3.280)$$

où 1 Ry (un *rydberg*) est égal à $m_0 e^4/2\hbar^2 = 2{,}179 \cdot 10^{-18}$ J.

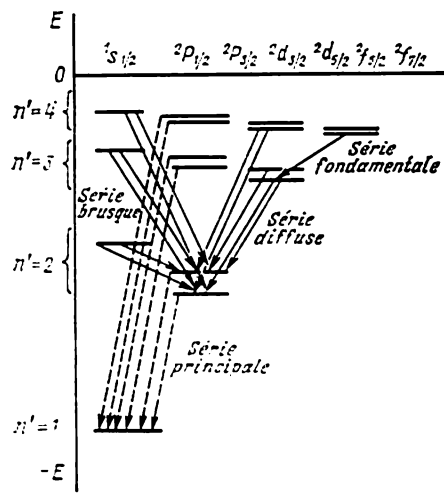


Fig. 3.23

Il ressort des formules (3.278) et (3.279) que l'énergie de l'électron dans l'atome d'hydrogène se détermine uniquement par le nombre quantique principal, c'est-à-dire que chaque niveau d'énergie de l'atome est dégénéré tant par rapport au nombre quantique magnétique m que par rapport au nombre quantique orbital l (fig. 3.23). La dégénérescence par rapport au nombre m est caractéristique de toute répartition de potentiel pourvue de centre de symétrie, car dans ce cas toutes les directions dans l'espace sont équivalentes. La dégénérescence par rapport à l n'est propre qu'au potentiel coulombien. C'est pourquoi on l'appelle *dégénérescence coulombienne* ou *accidentelle*. Lorsque la forme du champ s'écarte de la forme coulombienne, la dégénérescence se trouve levée. Comme $|m| \leqslant l$, à chaque

[1] La méthode matricielle de la mécanique quantique ou, comme on l'appelle, mécanique des matrices a été élaborée en 1925 par Pauli, Heisenberg, Born et Jordan. D'après les résultats finaux, cette théorie que nous n'étudions pas dans le présent livre, est parfaitement équivalente à la mécanique ondulatoire de Schrödinger.

valeur de l correspondent $(2l+1)$ valeurs différentes de m (compte tenu du signe). La multiplicité de dégénérescence du n-ième niveau a donc pour expression :

$$g=\sum_{l=0}^{n-1}(2l+1)=1+3+5+\ldots+(2n-1)=n^2. \qquad (3.281)$$

Les états quantiques correspondant aux différentes valeurs du nombre quantique orbital l ou, comme on le dit, les *termes spectraux* des atomes sont conventionnellement désignés par des lettres latins : $l=0$ correspond à l'état s, $l=1$ à l'état p, $l=2$ à l'état d, $l=3$ à l'état f, $l=4$ à l'état g, $l=5$ à l'état h, $l=6$ à l'état i, et ainsi de suite [1].

Il est facile de montrer que la prise en compte du mouvement du noyau exige d'introduire un petit coefficient de correction dans la formule (3.278). La solution de l'équation de Schrödinger montre que la masse m_{0e} de l'électron doit être remplacée par la *masse réduite* :

$$m_r = m_{0e}/(1+m_{0e}/M_N),$$

où M_N est la masse du noyau.

Cela explique une petite différence qui existe entre les termes spectraux des isotopes d'un même élément. C'est ainsi par exemple que l'hydrogène lourd (deutérium) a été découvert sur la base d'une analyse spectroscopique (H. Urey, 1932). L'équipement spectroscopique de haute précision permet de discerner des variations de l'énergie égales à quelques millièmes de la valeur à mesurer. Si l'on ne tient pas compte de ce coefficient de correction, chaque terme énergétique pair de l'atome d'hélium He une fois ionisé devrait se confondre exactement avec le terme de l'atome d'hydrogène H ; le nombre atomique de He^+ étant $Z=2$, son deuxième terme ($n=2$) coïncide avec le premier terme de H, le quatrième terme avec le deuxième terme de H, et ainsi de suite (v. fig. 6.2). La prise en compte du mouvement du noyau conduit à une différence entre ces termes (la différence de longueurs d'onde est près de 0,1 nm).

Examinons maintenant la forme de la fonction d'onde $\psi_0(r, \vartheta, \varphi)$ et de la fonction de distribution $w(r, \vartheta, \varphi)$ pour un atome d'hydrogène, c'est-à-dire la répartition des nuages électroniques autour de son noyau. Les fonctions d'onde correspondant à des fonctions de distribution stationnaires possibles pour un électron dans le champ coulombien du noyau ont la forme

$$\psi_0(r)=N_{nl}R(\rho)\,\theta(\vartheta)\,\Phi(\varphi)=$$
$$=\left[\exp(-\rho_n/2)\sum_{\mu=0}^{\mu'=n-l-1} b_\mu \rho_n^{(\mu+l)}\right] P_l^{|m|}(\vartheta)\exp(\pm i\,|m|\,\varphi), \qquad (3.282)$$

[1] Historiquement, les quatre premières notations (s, p, d, f) sont liées aux noms des séries dans les spectres atomiques des métaux alcalins (*v.* § 6.1) : s — sharp (brusque), p — principale, d — diffuse, f — fondamentale.

où N_{nl} est une constante de normalisation; $\rho = 2r/r_{0n}$, et $r_{0n} = \sqrt{-1/A} = \sqrt{-\hbar^2/2m_{0e}E_n} = \hbar^2 n/m_{0e}e^2 Z$.

La quantité $r_B = \hbar^2/m_{0e}e^2 = 0{,}0529$ nm est l'unité de longueur atomique (*premier rayon de Bohr*). Ainsi, $r_0 = r_B n/Z$ (en unités atomiques pour $n = 1$, $r_0 = Z^{-1}$) et $\rho = 2Zr/nr_B$. L'expression pour la partie radiale de la fonction d'onde $R_{nl}(\rho)$ figurant entre crochets de la formule (3.282) peut se calculer à l'aide de la relation de récurrence (3.275) ou à l'aide des *polynômes de Laguerre* [1]:

$$R_{nl}(\rho) = \mathrm{C^{te}}\, \rho^l \exp(-\rho/2)\, L_{n+l}^{2l+1}(\rho), \tag{3.283}$$

où $L_k^s(\rho) = d^s L_k(\rho)/d\rho^s$ sont les polynômes de Laguerre: $L_k(\rho) = \exp(\rho)\, d^k(e^{-\rho}\rho^k)\, d\rho^k$ est la *fonction génératrice des polynômes de Laguerre*.

Le coefficient constant figurant dans l'expression (3.283) se détermine par les conditions de normalisation de la fonction d'onde:

$$\int_0^\infty R_{nl}^2 r^2\, dr = 1. \tag{3.284}$$

Finalement, l'expression générale de R_{nl} prend la forme

$$R_{nl} = \frac{2Z^{3/2}}{n^2 r_B^{3/2}} \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{[(n+l)!]^3}} \left(\frac{2Zr}{nr_B}\right)^l \exp\left(-\frac{Zr}{nr_B}\right) L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{nr_B}\right), \tag{3.285}$$

ou encore

$$R_{nl} = \frac{2}{n^{l+2}(2l+1)!} \sqrt{\frac{(n+l)!}{(n-l-1)!}} \left(\frac{2Zr}{r_B}\right)^l \exp\left(-\frac{Zr}{nr_B}\right) \times$$
$$\times F(-n+l+1,\ 2l+2,\ 2Zr/nr_B), \tag{3.286}$$

où F est une *fonction hypergéométrique dégénérée*.

A de faibles distances du noyau

$$R_{nl} \approx \left(\frac{Zr}{r_B}\right)^l \frac{2^{l+1}}{n^{2+l}(2l+1)!} \sqrt{\frac{(n+1)!}{(n-l-1)!}}. \tag{3.287}$$

Pour de fortes valeurs de r/r_B,

$$R_{nl} \approx (-1)^{n-l-1} \frac{2^n (Zr/r_B)^{n-1} \exp(-Zr/nr_B)}{n^{l+1} \sqrt{(n+l)!\,(n-l-1)!}}. \tag{3.288}$$

Les fonctions d'onde radiales sont indiquées pour quelques états quantiques de l'atome d'hydrogène ($Z = 1$) dans le Tableau 3.2.

La probabilité de présence de l'électron dans une couche sphérique d'épaisseur dr et de rayon r s'exprime par la relation

$$w(r)\, dr = R_{nl}^2 r^2\, dr. \tag{3.289}$$

---

[1] Pour plus de détails, voir [7].

Tableau 3.2

n	l	$R_{nl}(r)$	Etat quantique
1	0	$\frac{2}{\sqrt{r_B^3}} e^{-r/r_B}$	$1s$
2	0	$\frac{1}{\sqrt{2r_B^3}} \left(1-\frac{r}{2r_B}\right) e^{-r/r_B}$	$2s$
2	1	$\frac{1}{2\sqrt{6r_B^3}} \frac{r}{r_B} e^{-r/r_B}$	$2p$
3	0	$\frac{2}{3\sqrt{3r_B^3}} \left(1-\frac{2r}{3r_B}+\frac{2r^2}{27r_B^2}\right) e^{-r/3r_B}$	$3s$
3	1	$\frac{8}{27\sqrt{6r_B^3}} \left(1-\frac{r}{6r_B}\right) \frac{r}{r_B} e^{-r/3r_B}$	$3p$
3	2	$\frac{4}{81\sqrt{30r_B^3}} \frac{r^2}{r_B^2} e^{-r/3r_B}$	$3d$
4	0	$\frac{1}{4\sqrt{r_B^3}} \left(1-\frac{r}{r_B}+\frac{r^2}{8r_B^2}-\frac{r^3}{192r_B^3}\right) e^{-r/4r_B}$	$4s$

Les courbes de variation de la composante radiale de densité de probabilité pour les divers états quantiques de l'atome d'hydrogène sont représentées sur la fig. 3.24. L'allure des fonctions $R_{nl}^2(r)$ est figurée en traits interrompus.

L'image quantique du « nuage électronique » dans l'atome, représentant un système de maximums et de minimums de probabilité qui alternent le long du rayon est malaisée à mettre en accord avec le concept d'orbites circulaires et elliptiques [1]. Néanmoins, il existe un bon accord avec les dimensions caractéristiques des orbites de Bohr. Aux fins de comparaison avec l'ancienne théorie quantique, on a représenté sur la fig. 3.24 les orbites correspondantes calculées dans l'hypothèse où le moment cinétique $P_L = \hbar\sqrt{l(l+1)}$.

[1] A ce propos le qualificatif lui-même d'« orbital » donné au nombre quantique l est à considérer comme conventionnel, non lié à aucun modèle du mouvement de l'électron autour du noyau.

Les demi-grands axes de ces orbites sont exactement les mêmes que dans la théorie de Bohr parce qu'ils se déterminent uniquement par le nombre quantique principal n. Les lignes verticales en gros traits indiquent sur chaque graphique la position de la valeur moyenne $\bar{r}$ calculée à l'aide de la formule

$$\bar{r} = \int_0^\infty r^3 R_{nl}^2 \, dr = (r_B/2Z)\,[3n^2 - l\,(l+1)]. \qquad (3.290)$$

On voit que pour $n = 1$, $l = 0$ (état $1s$), dans l'atome d'hydrogène ($Z = 1$) $\bar{r} = 1{,}5r_B$; pour $n = 2$, $l = 0$ (état $2s$), $\bar{r} = 6r_B$;

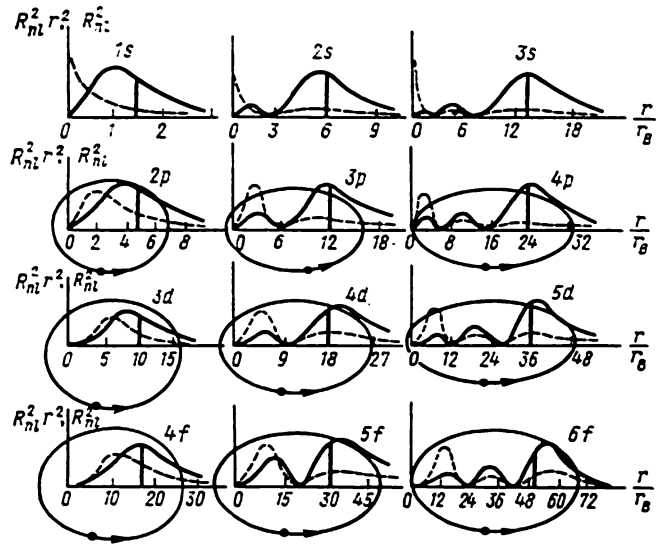


Fig. 3.24

pour $n = 3$, $l = 0$ (état $3s$), $\bar{r} = 13{,}5r_B$; pour $n = 6$, $l = 3$ (état $6f$), $\bar{r} = 48r_B \approx 2{,}54$ nm. Ainsi, lorsqu'une énergie voisine de celle d'ionisation est transférée (au cours de la transition $1s \to 6f$ par exemple) à un électron se trouvant dans l'atome d'hydrogène à l'état fondamental $1s$, les dimensions linéaires dans lesquelles est principalement concentrée la densité du « nuage électronique » augmentent d'environ 10^5 fois! L'atome d'hydrogène devient très « friable », de sorte qu'une petite excitation suffit à faire passer l'électron de l'état $6f$ à un niveau où $n \to \infty$, c'est-à-dire dans la région du spectre d'énergie continu. Il en résulte l'apparition d'un électron libre et d'un proton libre.

Comme le montre la fig. 3.24, les maximums de fonction de distribution $w(r)$ pour les états $1s$, $2s$, $3d$ et $4f$ correspondent aux valeurs

de r égales respectivement à r_B, $4r_B$, $9r_B$ et $16r_B$. Selon la théorie de Bohr, dans ces états l'électron suit des orbites circulaires dont les rayons sont égaux à la position des maximums sur la courbe $w(r)$.

Ceci signifie qu'il existe une certaine correspondance entre les résultats donnés par la théorie quantique rigoureuse et les résultats qualitatifs obtenus dans l'ancienne théorie quantique de l'atome

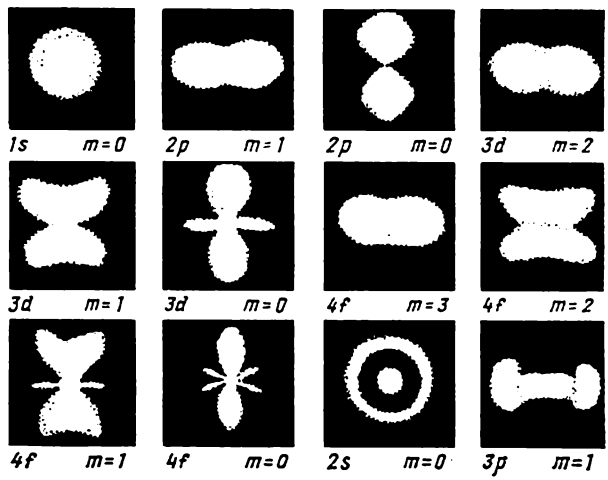


Fig. 3.25

d'hydrogène de Bohr (au lieu du nombre quantique orbital $l \leqslant n$ la théorie de Bohr faisait intervenir le *nombre quantique azimutal* $n_\varphi = l + 1 = 1, 2, 3, \ldots$).

Pour représenter l'image de l'atome dans l'espace il faut encore tenir compte de la partie radiale de la fonction d'onde $\mathcal{F}(\vartheta, \varphi)$. En vertu de ce qui précède, la forme de cette fonction est celle des fonctions sphériques $Y_l^m(\vartheta, \varphi)$ pour un rotateur quantique rigide (v. Tabl. 3.1 et fig. 3.21). Une image concrète de la répartition de la densité électronique dans l'atome d'hydrogène est donnée par la fig. 3.25 obtenue à l'aide d'un modèle électromécanique spécial. Cette figure représente le modèle d'un électron « étendu » dans l'espace conformément aux exigences qui découlent de la solution de l'équation de Schrödinger. Vu que la fonction d'onde complète $\psi(\mathbf{r}, t)$ doit comporter encore le facteur temporel $\exp(-iE_n t/\hbar)$, le modèle de l'électron représenté sur cette figure doit être considéré comme un agrandissement de 10^8 fois environ de l'image d'un état de vibration-rotation du « nuage électronique » obtenue par une exposition de longue durée. A l'état s ($l = 0$), les fonctions d'onde et donc les fonctions de distribution $w(\mathbf{r})$ sont indépendantes des coordonnées angulaires, c'est-à-dire sont pourvues de symétrie sphérique. Dans les

états p, d et f et dans des états correspondant à des valeurs plus élevées du nombre quantique l, la densité de probabilité de présence de l'électron $w(r)\,r^2$ varie de façon substantielle en fonction des angles ϑ et φ.

§ 3.13. Théorie de l'électron de Pauli et Dirac

« Coordonnée » de spin. — La fig. 3.23 représente un spectre énergétique de l'atome d'hydrogène, qui ne tient pas compte des structures fine et hyperfine. Ce spectre peut être obtenu en résolvant exactement l'équation de Schrödinger pour la fonction d'onde $\psi_0(\mathbf{r})$ qui décrit l'état de mouvement d'un électron dans l'espace suivant trois degrés de liberté (x, y, z ou r, ϑ, φ). Dans ces conditions, la fonction d'onde dépend de trois nombres quantiques: n, l et m.

Or, une telle étude de l'état de l'électron dans l'atome ne tient pas compte de l'existence du spin, c'est-à-dire d'un degré de liberté interne de l'électron. Pour caractériser ce degré de liberté, on introduit une « *coordonnée* » *de spin s* qui exprime la projection du moment cinétique intrinsèque (moment de spin) $\mathbf{p}_s$ sur une direction préférentielle, c'est-à-dire l'orientation du spin par rapport à une direction préférentielle dans l'espace. Par exemple, le spin de l'électron dans l'atome peut être orienté de façon déterminée par rapport à la direction du moment orbital $\mathbf{p}_l$ dans un état quantique donné. D'autres particules élémentaires et complexes (noyaux atomiques) peuvent avoir elles aussi un spin si elles comportent un nombre impair de nucléons. Le mot « spin » provient du verbe anglais *to spin* = tourner. L'hypothèse que la fonction d'onde de l'électron, déterminée par des coordonnées d'espace (x, y, z) continuellement variables, doit également dépendre d'une variable quantique de spin s, ne pouvant prendre que deux valeurs, a été émise pour la première fois par Pauli en 1924. Il a supposé que le double état de l'électron dans les atomes était un effet purement quantique qui n'avait pas d'analogue classique, c'est-à-dire un effet qui échappait à une description mécanique et disparaissait quand $\hbar \to 0$. En 1921, Compton a avancé pour la première fois l'hypothèse de l'électron tournant comme une explication possible de l'unité naturelle de magnétisme. Mais il n'a pas développé cette hypothèse.

Indépendamment de ces idées, qui d'ailleurs n'ont pas été publiées, les physiciens américains Uhlenbeck et Goudsmit ont émis l'hypothèse que l'électron possède un moment cinétique propre. Au mois d'octobre 1925, ils ont publié un bref exposé comportant trois propositions principales: 1) l'électron tourne sur lui-même; 2) l'électron possède un moment cinétique propre dont la composante sur une direction donnée est égale à $\pm\hbar/2$; 3) l'électron est doté d'un moment magnétique propre égal au magnéton de Bohr μ_B.

Actuellement on considère pourtant que la représentation du spin d'une particule élémentaire comme étant résultat de sa rotation

autour de « son propre axe » n'a aucun sens. En mécanique quantique, Pauli a proposé de remplacer l'image concrète de la rotation d'une particule élémentaire dans l'espace à trois dimensions par des symboles mathématiques abstraits représentant des groupes de rotations.

Selon Dirac, la tâche principale de la science physique consiste non pas à nous fournir des images concrètes, mais à formuler des lois qui régissent les phénomènes et à utiliser ces lois pour la découverte de nouveaux phénomènes.

Si une particule possède un spin, sa fonction d'onde complète Ψ doit déterminer non seulement la probabilité de différentes localisations spatiales de cette particule mais également la probabilité de différentes orientations possibles de son spin par rapport à une direction préférentielle quelconque (si elle existe). D'après Pauli, pour la description de la « dualité quantique » de l'électron il faut avoir recours à une fonction Ψ propre à deux composantes indépendantes Ψ_+ et Ψ_-:

$$\Psi(x, y, z, t) = \begin{pmatrix} \Psi_+(x, y, z, t) \\ \Psi_-(x, y, z, t) \end{pmatrix}. \qquad (3.291)$$

Si la projection du spin de l'électron dans un état donné est orientée dans l'espace suivant la direction préférentielle, alors $\Psi_+ = 1$ et $\Psi_- = 0$. Quand la projection du spin est dirigée dans le sens opposé, $\Psi_- = 1$ et $\Psi_+ = 0$. Dans le cas général la fonction d'onde de l'électron se décrit par la superposition de ces deux états. Ainsi, en plus de trois coordonnées d'espace il convient d'introduire la « *coordonnée* » *de spin* s qui peut prendre une de deux valeurs selon l'orientation de la projection du spin. La coordonnée s étant indépendante des coordonnées d'espace, la fonction d'onde complète de l'état stationnaire de l'électron peut être représentée comme le produit d'une fonction d'onde dépendant des coordonnées ordinaires par une fonction d'onde dépendant de la « coordonnée » de spin:

$$\Psi_0(x, y, z, s) = \psi_0(x, y, z)\,\chi(s). \qquad (3.292)$$

Une *variable dynamique* caractérisant le spin est constituée par le vecteur spin **s** dont les projections sur les axes cartésiens sont s_x, s_y et s_z. Le module $|\mathbf{s}|$ de ce vecteur se détermine par le moment cinétique intrinsèque. En mécanique quantique, au vecteur **s** correspond un opérateur $\hat{\mathbf{s}}$ qui s'applique aux fonctions d'onde Ψ_+ et Ψ_- sans agir sur les coordonnées ordinaires et le temps, c'est-à-dire seulement à la « coordonnée » de spin s. Cet opérateur transforme les fonctions Ψ_+ et Ψ_- l'une en l'autre.

Equation de Dirac.— La théorie quantique de l'électron de Pauli ne tient pas compte des effets relativistes dont le rôle devient considérable lorsque la vitesse de mouvement v de la particule microscopique s'approche de la vitesse de la lumière c. Or, en physique atomique et nucléaire, ainsi que dans la technique électronique, on a souvent affaire à des vitesses comparables à celle de la lumière. Pour que la théorie quantique du mouvement des particules microscopi-

ques tienne compte des *principes de la relativité restreinte*, elle doit tout d'abord être invariante par rapport aux *transformations de Lorentz* qui ont, dans le cas d'un mouvement unidimensionnel suivant l'axe x, la forme suivante:

$$x' = \frac{x - vt}{\sqrt{1-(v/c)^2}}, \quad y' = y, \quad z' = z, \tag{3.293}$$

$$t' = \frac{t - \frac{xv}{c^2}}{\sqrt{1-(v/c)^2}}. \tag{3.294}$$

Examinons le mouvement d'un électron libre (en l'absence de champ électromagnétique) en tenant compte des degrés de liberté internes de la particule elle-même. Pour $U = 0$, l'équation d'onde ordinaire, non relativiste, de Schrödinger s'écrit sous la forme

$$i\hbar = \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m_{0l}} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right), \tag{3.295}$$

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi, \tag{3.295a}$$

où $\hat{H}$ est l'opérateur d'énergie (hamiltonien) quantique.

On voit que l'équation de Schrödinger fait intervenir une dérivée première par rapport au temps et des dérivées secondes par rapport aux coordonnées, c'est-à-dire que les coordonnées x, y, z et le temps t y figurent d'une façon asymétrique, bien que dans la théorie de la relativité ils jouent des rôles similaires sous beaucoup de rapports. L'équation d'onde relativiste de Dirac doit donc faire intervenir d'une même manière les coordonnées et le temps, ce qui signifie qu'elle ne doit contenir que des dérivées premières par rapport à x, y, z et t. Par conséquent, l'hamiltonien $\hat{H}$ doit être linéaire par rapport aux opérateurs

$$\hat{p}_k = i\hbar \frac{\partial}{\partial x_k},$$

où $k = 1, 2, 3$ (c'est-à-dire que $x_1 = x$, $x_2 = y$, $x_3 = z$), et à l'opérateur

$$\hat{p}_4 = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_4} = -\frac{\hbar}{c}\frac{\partial}{\partial t} = \frac{i}{c}E,$$

où $E = i\hbar\partial/\partial t$; $x_4 = ict$ $(ct = x_0)$.

La méthode de « linéarisation » de l'opérateur d'énergie a été proposée par Dirac. Elle consiste à écrire l'hamiltonien d'une particule sous forme opérationnelle linéaire en $\hat{p}_k$ et $\hat{p}_4$:

$$\hat{H} = \hat{\alpha}_1\hat{p}_x + \hat{\alpha}_2\hat{p}_y + \hat{\alpha}_3\hat{p}_z + \hat{\beta} \tag{3.296}$$

et à déterminer ensuite les opérateurs inconnus $\hat{\alpha}$ et $\hat{\beta} = \hat{\alpha}_4\hat{p}_4$ qui sont indépendants de p_x, p_y et p_z [1]. Vu que pour un électron libre tous les points de l'espace sont équivalents, les opérateurs $\hat{\alpha}$ et $\hat{\beta}$ sont également indépendants des coordonnées x, y et z. Les opérateurs $\hat{\alpha}$ et $\hat{\beta}$ doivent agir sur certaines variables internes de l'électron, dont l'équation de Schrödinger ne dépendait pas. Pour mettre en

[1] Une telle *méthode de linéarisation* est équivalente à une extraction symbolique d'une racine carrée de la fonction d'Hamilton $\hat{H}$.

évidence ces variables, examinons l'expression relativiste pour l'énergie totale d'une particule [v. formule (1.11)]:

$$\varepsilon = \pm c \sqrt{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 + m_{0i}^2 c^2}\ . \tag{3.297}$$

Mais ce n'est rien d'autre que l'hamiltonien H d'un électron en mouvement libre. Elevons au carré l'expression (3.297), il vient

$$\hat{H}^2 = c^2 (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + m_{0e}^2 c^4. \tag{3.298}$$

Puis élevons au carré l'expression (3.296), ce qui donne:

$$\begin{aligned}\hat{H}^2 = \hat{\alpha}_1^2 \hat{p}_x^2 + \hat{\alpha}_2^2 \hat{p}_y^2 + \hat{\alpha}_3^2 \hat{p}_z^2 + \hat{\beta}^2 + (\hat{\alpha}_1\hat{\alpha}_2 + \hat{\alpha}_2\hat{\alpha}_1)\ \hat{p}_x\hat{p}_y + \\ + (\hat{\alpha}_1\hat{\alpha}_3 + \hat{\alpha}_3\hat{\alpha}_1)\ \hat{p}_y\hat{p}_z + (\hat{\alpha}_2\hat{\alpha}_3 + \hat{\alpha}_3\hat{\alpha}_2)\hat{p}_z\hat{p}_y + \\ + (\hat{\alpha}_1\hat{\beta} + \hat{\beta}\hat{\alpha}_1)\ \hat{p}_x + (\hat{\alpha}_2\hat{\beta} + \hat{\beta}\hat{\alpha}_2)\ \hat{p}_y + (\hat{\alpha}_3\hat{\beta} + \hat{\beta}\hat{\alpha}_3)\ \hat{p}_z.\end{aligned} \tag{3.299}$$

Cette expression se confond avec (3.298) si les relations suivantes sont satisfaites:

$$\hat{\alpha}_1^2 = \hat{\alpha}_2^2 = \hat{\alpha}_3^2 = c^2, \tag{3.300}$$

$$\hat{\beta}^2 = m_{0e}^2 c^4, \tag{3.301}$$

$$\alpha_i\hat{\alpha}_k + \hat{\alpha}_k\hat{\alpha}_i = 0 \quad (i \neq k), \tag{3.302}$$

$$\hat{\alpha}_i\hat{\beta} + \hat{\beta}\hat{\alpha}_i = 0, \tag{3.303}$$

où $i = 1, 2, 3$.

Au lieu des opérateurs $\hat{\alpha}$ il est commode d'introduire des opérateurs qui leur sont proportionnels $\hat{\sigma}$ et $\hat{\rho}$:

$$\hat{\alpha}_1 = c\hat{\rho}_1\hat{\sigma}_1, \quad \hat{\alpha}_2 = c\hat{\rho}_1\hat{\sigma}_2, \quad \hat{\alpha}_3 = c\hat{\rho}_1\hat{\sigma}_3, \quad \hat{\alpha}_4 = \hat{\alpha}_m = \hat{\rho}_3. \tag{3.304}$$

Pour satisfaire aux relations (3.302) et (3.303), les opérateurs $\hat{\rho}_1$ et $\hat{\rho}_3$ doivent anticommuter mutuellement [1] et être indépendants de σ, c'est-à-dire commuter avec $\hat{\sigma}$. Le carré de chacun des opérateurs $\hat{\rho}$ doit être égal à l'unité. Dans ces conditions l'hamiltonien (3.296) prend la forme

$$\hat{H} = (\hat{\alpha}_1\hat{p}_x + \hat{\alpha}_2\hat{p}_y + \hat{\alpha}_3\hat{p}_z) + \alpha_m m_{0e}c^2 = c\hat{\rho}_1(\hat{\sigma}_1\hat{p}_x + \hat{\sigma}_2\hat{p}_y + \hat{\sigma}_3\hat{p}_z) + \hat{\rho}_3 m_{0e}c^2. \tag{3.305}$$

A l'aide des opérateurs ainsi introduits, l'équation du mouvement d'une particule libre (3.295a), invariante du point de vue relativiste, peut maintenant s'écrire sous forme linéaire:

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = [c\hat{\rho}_1(\hat{\sigma}_1\hat{p}_x + \hat{\sigma}_2\hat{p}_y + \hat{\sigma}_3\hat{p}_z) + \hat{\rho}_3 m_{0e}c^2]\ \Psi. \tag{3.306}$$

C'est l'*équation de Dirac* pour un électron libre. Elle peut se mettre sous une forme plus compacte:

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = c\,[\hat{\rho}_1(\hat{\sigma}\hat{p}) + \hat{\rho}_3 m_{0e}c]\ \Psi, \tag{3.307}$$

---

[1] Pour plus de détails, voir par exemple [7].

si l'on introduit un opérateur vecteur

$$\hat{\sigma} = \mathbf{i}\hat{\sigma}_1 + \mathbf{j}\hat{\sigma}_2 + \mathbf{k}\hat{\sigma}_3. \tag{3.308}$$

La fonction d'onde constituant la solution de l'équation d'onde de Dirac (3.307) doit dans ce cas comporter quatre composantes:

$$\Psi = \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \\ \Psi_3 \\ \Psi_4 \end{pmatrix}. \tag{3.309}$$

En introduisant dans l'équation (3.306) les matrices à quatre lignes, c'est-à-dire les opérateurs α_1, α_2, α_3 et $\alpha_4 = \alpha_m$, on obtient quatre équations contenant quatre fonctions d'onde inconnues. La fonction d'onde à quatre composantes (3.309) s'appelle *bispineur de Dirac*. En appliquant la règle de multiplication des matrices, on peut écrire l'équation de Dirac (3.307) sous la forme de quatre équations « entrelacées » pour une fonction d'onde spinorielle:

$$\left.\begin{aligned}
i\hbar \frac{\partial \Psi_1}{\partial t} &= c(\hat{p}_x - i\hat{p}_y)\Psi_4 + c\hat{p}_z\Psi_3 + m_{0e}c^2\Psi_1, \\
i\hbar \frac{\partial \Psi_2}{\partial t} &= c(\hat{p}_x + i\hat{p}_y)\Psi_3 - c\hat{p}_z\Psi_4 + m_{0e}c^2\Psi_2, \\
i\hbar \frac{\partial \Psi_3}{\partial t} &= c(\hat{p}_x - i\hat{p}_y)\Psi_2 + c\hat{p}_z\Psi_1 - m_{0e}c^2\Psi_3, \\
i\hbar \frac{\partial \Psi_4}{\partial t} &= c(\hat{p}_x + i\hat{p}_y)\Psi_1 - c\hat{p}_z\Psi_2 - m_{0e}c^2\Psi_4.
\end{aligned}\right\} \tag{3.310}$$

On peut montrer que cette forme de l'équation de Dirac se conserve effectivement lors des transformations de Lorentz.

Résolution de l'équation de Dirac pour une particule libre.— Pour un électron libre la fonction d'onde doit être une onde plane:

$$\Psi = \Psi_0(x, y, z, s) \exp(-iet/\hbar), \tag{3.311}$$

où

$$\Psi_0 = \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \\ u_4 \end{pmatrix} \exp(i\,\mathbf{pr}/\hbar), \tag{3.312}$$

u_1, u_2, u_3, u_4 sont des composantes constantes du bispineur.

En introduisant (3.311) dans (3.310), on obtient les équations pour la détermination des u_i:

$$\left.\begin{aligned}
\varepsilon u_1 &= c(p_x - ip_y)u_4 + cp_z u_3 + m_{0e}c^2 u_1, \\
\varepsilon u_2 &= c(p_x + ip_y)u_3 - cp_z u_4 + m_{0e}c^2 u_2, \\
\varepsilon u_3 &= c(p_x - ip_y)u_2 + cp_z u_1 - m_{0e}c^2 u_3, \\
\varepsilon u_4 &= c(p_x + ip_y)u_1 - cp_z u_2 - m_{0e}c^2 u_4,
\end{aligned}\right\} \tag{3.313}$$

où l'opérateur $i\hbar\partial/\partial t$ est remplacé par ε.

Ainsi, nous avons obtenu un système de quatre équations algébriques homogène par rapport à quatre constantes inconnues u_i. Cherchons la solution de ce système en annulant son déterminant:

$$\begin{vmatrix} \varepsilon - m_{0e}c^2 & 0 & -cp_z & -c(p_x - ip_y) \\ 0 & \varepsilon - m_{0e}c^2 & c(p_x + ip_y) & -cp_z \\ cp_z & c(p_x - ip_y) & \varepsilon + m_{0e}c^2 & 0 \\ c(p_x + ip_y) & -cp_z & 0 & \varepsilon + m_{0e}c^2 \end{vmatrix} = 0, \quad (3.314)$$

qui peut être mis, compte tenu de (3.308), sous une forme plus compacte:

$$\begin{vmatrix} \varepsilon - m_{0e}c^2 & -c\hat{\sigma}\hat{\mathbf{p}} \\ -c\hat{\sigma}\hat{\mathbf{p}} & \varepsilon + m_{0e}c^2 \end{vmatrix} = 0. \quad (3.315)$$

D'où

$$\varepsilon^2 - m_{0e}^2c^4 = c^2(\hat{\sigma}\hat{\mathbf{p}})^2. \quad (3.316)$$

Des propriétés des matrices il résulte que $(\hat{\sigma}\hat{\mathbf{p}})^2 = \mathbf{p}^2$. Ainsi les valeurs propres de l'énergie de l'équation de Dirac sont égales à

$$\varepsilon = \pm\sqrt{m_{0e}^2c^4 + c^2p^2}. \quad (3.317)$$

On voit que pour chaque valeur de l'impulsion $\mathbf{p}$ les valeurs positive et négative de l'énergie sont doublement dégénérées. Ceci signifie qu'en l'absence de champ extérieur l'énergie d'un électron ne dépend pas de l'orientation de son spin dont la projection sur un axe donné peut prendre deux valeurs ($\pm\hbar/2$). Comme il a été indiqué au § 1.3, la double valeur de l'énergie s'explique par le fait que l'équation de Dirac décrit non seulement l'état d'un électron, mais également celui de son antiparticule, c'est-à-dire du positron.

Moment magnétique d'un électron.— La valeur du spin et du moment magnétique intrinsèque d'un électron peut être déterminée à partir de l'équation de Dirac sans adopter aucune hypothèse supplémentaire. A cet effet, généralisons cette équation au cas du mouvement de la particule dans un champ électromagnétique extérieur décrit par un potentiel vecteur $\mathbf{A}$ et un potentiel scalaire U. Dans ce cas il convient de remplacer l'opérateur de l'impulsion $\hat{p}_k = -i\hbar\partial/\partial x_k$ par l'opérateur $(\hat{\mathbf{p}}_k - e\hat{\mathbf{A}}_k/c)$ et d'ajouter à l'opérateur $\hat{H}$ l'énergie potentielle $U = eV$. L'équation de Dirac (3.307) prend alors la forme suivante:

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \left[c\hat{\rho}_1\hat{\sigma}\left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\hat{\mathbf{A}}\right) + eV + m_{0e}c^2\hat{\rho}_3\right]\Psi. \quad (3.318)$$

La charge de l'électron étant négative, nous écrirons par la suite $-|e|$ au lieu de e. Mettons l'équation (3.318) sous la forme suivante:

$$\left[\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t} - |e|V\right) + c\hat{\rho}_1\hat{\sigma}\left(\hat{\mathbf{p}} + \frac{|e|}{c}\hat{\mathbf{A}}\right) + \hat{\rho}_3m_{0e}c^2\right]\Psi = 0. \quad (3.319)$$

Faisons agir sur les deux membres de cette équation l'opérateur

$$\frac{1}{c^2}\left[-\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t} - |e|V\right) + c\hat{\rho}_1\hat{\sigma}\left(\hat{\mathbf{p}} + \frac{|e|}{c}\mathbf{A}\right) + \hat{\rho}_3m_{0e}c^2\right].$$

Compte tenu des relations de permutation pour les opérateurs $\hat{\sigma}$ et $\hat{\rho}$[1] et de la relation entre $\bar{\mathscr{E}}$ et $\bar{\mathscr{H}}$, A et V :

$$\bar{\mathscr{E}} = -\operatorname{grad} V - \frac{1}{c}\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t},$$

$$\bar{\mathscr{H}} = \operatorname{rot} \mathbf{A},$$

on obtient l'équation de Dirac sous la forme

$$\left[\left(\hat{\mathbf{p}} + \frac{|e|}{c}\hat{\mathbf{A}}\right)^2 - \frac{1}{c^2}\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t} - |e|\,V\right)^2 + m_0^2c^2 + \frac{|e|\,\hbar}{c}(\hat{\sigma}\bar{\mathscr{H}}) - \right.$$

$$\left. - i\frac{|e|\,\hbar}{c}\hat{\rho}_1(\hat{\sigma}\bar{\mathscr{E}})\right]\Psi = 0. \qquad (3.320)$$

Si on néglige les deux derniers termes, cette équation coïncide avec l'équation du mouvement de la dynamique relativiste appelée *équation de Klein-Gordon-Fock* :

$$\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t} - |e|\,V\right)^2\Psi = c^2\left(-i\hbar\nabla + \frac{|e|}{c}\hat{\mathbf{A}}\right)\Psi + m_0^2c^4\Psi, \qquad (3.321)$$

qui décrit le mouvement des particules microscopiques dépourvues de spin (par exemple, des mésons π). On montre que lorsque $c \to \infty$, l'équation (3.321) se transforme en équation de Schrödinger. Vu que les zéros d'énergie en théorie de la relativité et en physique non relativiste diffèrent de m_0c^2, la fonction d'onde constituant la solution de l'équation de Klein-Gordon-Fock doit s'écrire sous la forme

$$\Psi(x, t) = \Psi'(x, t)\exp(-im_0c^2t/\hbar). \qquad (3.322)$$

En introduisant l'expression (3.322) dans l'équation (3.321), on obtient

$$2i\hbar m_0c^2\frac{\partial\Psi'}{\partial t} - \hbar^2\frac{\partial^2\Psi'}{\partial t^2} - 2\,|e|\,V\left(m_0c^2\Psi' + i\hbar\frac{\partial\Psi'}{\partial t}\right) + e^2V^2\Psi' =$$

$$= c^2\left(\hat{\mathbf{p}} + \frac{|e|}{c}\hat{\mathbf{A}}\right)^2\Psi'. \qquad (3.323)$$

En divisant les deux membres de l'équation (3.323) par $2m_0c^2$ et en passant à la limite $c \to \infty$, on obtient l'équation d'onde de Schrödinger pour un électron placé dans un champ électromagnétique :

$$i\hbar\frac{\partial\Psi'}{\partial t} = \hat{H}\Psi', \qquad (3.324)$$

où $\hat{H} = \frac{1}{2m_0}\left(\hat{\mathbf{p}} + \frac{|e|}{c}\hat{\mathbf{A}}\right)^2 - |e|\,V$ est l'hamiltonien ordinaire pour une particule soumise à un champ.

La résolution du problème du mouvement d'un électron dans l'atome d'hydrogène à l'aide de l'équation (3.321) (pour une énergie potentielle égale à $|e|\,V = -e^2/r$) donne l'expression suivante pour les valeurs propres de l'énergie :

$$E_{nl} = \frac{m_0c^2}{\sqrt{1 + \dfrac{\alpha^2Z^2}{\left[\left(n - l - \frac{1}{2}\right) + \left(l + \frac{1}{2}\right)\sqrt{1 - \frac{\alpha^2Z^2}{(l+1/2)^2}}\right]^2}}}. \qquad (3.325)$$

---

[1] Pour plus de détails, voir par exemple [7].

Ici, $\alpha = e^2/\hbar c = 1/137{,}02$ est la constante de structure fine : n le nombre quantique principal ; l le nombre quantique orbital.

En développant E_{nl} en série suivant les puissances du petit paramètre sans dimensions α et en ne gardant que les trois premiers termes, on obtient

$$E_{nl} = m_{0e}c^2 \left[1 - \frac{\alpha^2 Z^2}{2n^2} + \frac{\alpha^4 Z^4}{2n^4} \left(\frac{3}{4} - \frac{n}{l+1/2} \right) + \ldots \right] =$$

$$= m_{0e}c^2 - \frac{m_{0e}e^4 Z^2}{2\hbar^2 n^2} + \frac{m_{0e}e^6 Z^4}{2\hbar^4 c^2 n^4} \left(\frac{3}{4} - \frac{n}{l+1/2} \right) + \ldots \qquad (3.326)$$

Cette expression diffère de la formule (3.278) obtenue à partir de l'équation de Schrödinger par la présence du premier terme qui exprime l'énergie de l'électron au repos et du troisième terme qui traduit la correction relativiste apportée dans l'équation ordinaire de Schrödinger pour l'énergie de l'électron dans l'atome d'hydrogène. A remarquer que dans l'expression (3.326) la dégénérescence coulombienne accidentelle par rapport au nombre l est levée grâce à la perturbation provoquée par la variation de la masse en fonction de la vitesse. Ainsi, la prise en compte de la correction relativiste conduit à l'apparition d'une structure fine du spectre, c'est-à-dire à la décomposition des niveaux d'énergie de l'atome [1].

La structure fine du spectre d'énergie observée expérimentalement est de l'ordre de grandeur de celle qui est prévue par la formule (3.326), mais n'est pas exactement égale à cette dernière. La différence s'explique par ce que l'équation (3.321) ne tient pas compte du spin de l'électron.

Revenons maintenant à l'interprétation physique de deux derniers termes de l'équation (3.320) qui n'interviennent pas dans l'équation (3.321). Introduisons dans l'équation de Dirac (3.320) la fonction d'onde Ψ sous la forme (3.311) qui est sa solution. Séparons l'énergie au repos $m_{0e}c^2$ de l'énergie totale ε en utilisant pour l'énergie totale E au sens non relativiste la désignation déjà rencontrée auparavant $E = \varepsilon - m_{0e}c^2$. En divisant par $2m_{0e}$ l'équation ainsi obtenue, écrivons le résultat définitif [2] :

$$\left[\frac{1}{2m_{0e}} \left(\hat{\mathbf{p}} + \frac{|e|}{c} \hat{\mathbf{A}} \right)^2 - |e| V - (\mu_s \overline{\mathcal{H}}) - (\mu'_s \overline{\mathcal{E}}) \right] \Psi_0 =$$

$$= E\Psi_0 + \frac{(E + |e| V)^2}{2m_{0e}c^2} \Psi_0. \qquad (3.327)$$

où sont introduites les désignations suivantes :

$$\mu_s = -\frac{|e|\hbar}{2m_{0e}c} \sigma = -\mu_B \sigma, \qquad (3.328)$$

$$\mu'_s = i\hat{\rho}_1 \sigma \frac{|e|\hbar}{2m_{0e}c} = i\hat{\rho}_1 \mu_B \sigma. \qquad (3.329)$$

---

[1] La correction relativiste à apporter dans la valeur de l'énergie de l'électron dans un atome hydrogénoïde a été calculée pour la première fois en 1916 par Sommerfeld qui a complété les conclusions de l'ancienne théorie quantique de Bohr par la variation de la masse de l'électron en fonction de la vitesse lors de son mouvement dans le champ coulombien du noyau, qui est régi par les conditions de quantification de Bohr-Sommerfeld : $\oint m_{0e} \dot{r}\, dr = n_r h$ et $\oint m_{0e} r v d\varphi = n_\varphi h$. Dans ce cas la trajectoire suivie par l'électron est une ellipse précessionnant (mouvement sur une « rosace » plane).

[2] On suppose au cours de ces transformations que $\partial U/\partial t = 0$, c'est-à-dire que U est indépendante de t.

Dans le cas non relativiste ($v \ll c$), le deuxième terme au second membre de l'équation (3.327) peut être négligé, car $E + |e| V \ll m_{0e}c^2$. Cette équation devient alors

$$\left[\frac{1}{2m_{0e}}\left(\hat{\mathbf{p}} + \frac{|e|}{c}\hat{\mathbf{A}}\right)^2 - |e| V - (\mu_s \overline{\mathcal{H}}) - (\mu'_s \overline{\mathcal{E}})\right] \Psi_0 = E\Psi_0. \qquad (3.330)$$

Elle diffère de l'équation de Schrödinger (3.324) pour une particule soumise à un champ électromagnétique par la présence de deux termes supplémentaires. Le premier de ces termes traduit l'énergie d'interaction entre le moment magnétique intrinsèque μ_s de l'électron, égal en valeur absolue au magnéton de Bohr μ_B, et le champ magnétique extérieur $\overline{\mathcal{H}}$. Pour la première fois, ce terme a été introduit dans l'équation de Schrödinger par Pauli avant que Dirac ait développé sa théorie. De l'équation de Dirac il découle automatiquement, ce qui est un avantage des plus importants de la théorie de Dirac. Dans une théorie encore plus exacte qui tient compte des corrections de rayonnement [1] (Schwinger, 1948), on montre que le moment magnétique de l'électron est légèrement supérieur au magnéton de Bohr:

$$\mu_s = \frac{e\hbar}{2m_{0e}c}\left(1 + \frac{1}{2\pi}\frac{e^2}{\hbar c}\right) = \mu_B\left(1 + \frac{\alpha}{2\pi}\right). \qquad (3.331)$$

D'après les résultats des calculs effectués par la suite

$$\mu_s = \mu_B\left(1 + \frac{\alpha}{2\pi} - 0{,}328\frac{\alpha^2}{\pi^2}\right) = 1{,}0011596\mu_B. \qquad (3.332)$$

Cette valeur de μ_s est en bon accord avec les expériences faites à l'aide de méthodes de radiospectroscopie (v. § 6.9).

Interaction spin-orbite.— De l'équation de Dirac il résulte également que l'hamiltonien qui caractérise l'énergie d'un électron comporte un terme supplémentaire $\mu'\mathcal{E}$ lié à une interaction dite spin-orbite. Ce terme représente l'énergie d'interaction entre le dipôle magnétique de spin en mouvement et le champ électrique. Pour un électron au repos, la valeur moyenne de μ_s est nulle. Pour un électron libre en mouvement, à condition que $m_{0e}c^2 \gg E$ et $m_{0e}c^2 \gg U$, la fonction d'onde stationnaire a, en vertu des expressions (3.312) et (3.313), la forme d'un spineur:

$$\Psi_0 = \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \end{pmatrix} \exp(-i\mathbf{pr}/\hbar) = \frac{\hat{\rho}_1\hat{\sigma}\hat{\mathbf{p}}}{2m_{0e}c}\psi_0(\mathbf{r}). \qquad (3.333)$$

Compte tenu des expressions (3.329) et (3.333), le terme supplémentaire de Dirac figurant dans l'hamiltonien de l'équation de Schrödinger prend la forme suivante:

$$(\mu'_s\overline{\mathcal{E}})\begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \end{pmatrix} = (\mu'_s\overline{\mathcal{E}})\frac{\hat{\rho}_1\hat{\sigma}\hat{\mathbf{p}}}{2m_{0e}c} = \frac{i|e|\hbar}{4m_{0e}^2c^2}(\hat{\sigma}\overline{\mathcal{E}})(\hat{\sigma}\hat{\mathbf{p}}). \qquad (3.334)$$

En utilisant l'égalité

$$(\hat{\sigma}\overline{\mathcal{E}})(\hat{\sigma}\hat{\mathbf{p}}) = \overline{\mathcal{E}}\mathbf{p} + i\hat{\sigma}[\overline{\mathcal{E}}\mathbf{p}], \qquad (3.335)$$

mettons le second membre de l'équation (3.334) sous la forme

$$-\frac{|e|\hbar}{4im_{0e}^2c^2}\overline{\mathcal{E}}\mathbf{p} - \frac{|e|\hbar}{4m_{0e}^2c^2}\hat{\sigma}[\overline{\mathcal{E}}\mathbf{p}]. \qquad (3.336)$$

---

[1] Ces corrections sont dues à l'interaction de l'électron avec le champ électromagnétique (l'émission et l'absorption de photons virtuels et la polarisation du vide, c'est-à-dire la création de paires virtuelles électron-positron).

Ici, le premier terme représente la correction relativiste, indépendante du spin, à l'énergie d'une particule en mouvement dans un champ électrique. Le deuxième terme caractérise l'*interaction spin-orbite*. Remarquons que cette interaction peut être considérée comme l'énergie du moment magnétique de spin $\mu_B \sigma$ dans un *champ magnétique efficace* $\bar{\mathcal{H}}_{\text{eff}}$ produit par une charge électrique en mouvement [1]:

$$\bar{\mathcal{H}}_{\text{eff}} = \frac{1}{m_{0e}c} [\bar{\mathcal{E}}\mathbf{p}] = \frac{1}{c} [\bar{\mathcal{E}}\mathbf{v}], \tag{3.337}$$

de plus, comme il se doit, cette énergie est automatiquement réduite de moitié (correction de Thomas). L'ancienne théorie quantique ne pouvait pas expliquer l'origine de cette correction. Il résulte donc de l'équation de Dirac que le rapport gyromagnétique (facteur g) est deux fois plus grand pour les moments propres de l'électron que pour un mouvement ordinaire (orbital).

Considérons un champ électrostatique à centre de symétrie

$$\bar{\mathcal{E}} = -\frac{\mathbf{r}}{r}\frac{dV}{dr}. \tag{3.338}$$

Dans ce cas l'opérateur d'interaction spin-orbite s'écrit

$$\hat{H}_{sl} = \frac{|e|\hbar}{4m_{0e}^2c^2r}\hat{\sigma}[\mathbf{r}\hat{\mathbf{p}}]\frac{dV}{dr} = \frac{\hbar^2}{2m_{0e}c^2r}\frac{dV}{dr}\hat{\mathbf{l}}\hat{\mathbf{s}}, \tag{3.339}$$

où $\hat{\mathbf{l}} = [\mathbf{r}\hat{\mathbf{p}}]$ est l'*opérateur de moment orbital de l'électron*; $\hat{\mathbf{s}} = \hbar\hat{\sigma}/2$, l'*opérateur de moment de spin*.

L'expression (3.339) peut être utilisée pour le calcul de la correction à apporter aux niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène. L'énergie potentielle coulombienne étant dans ce cas $U(r) = -e^2/r$, l'expression (3.339) prend la forme

$$\hat{H}_{sl} = \frac{\hbar^2e^2}{2m_{0e}^2c^2r^3}\hat{\mathbf{l}}\hat{\mathbf{s}}. \tag{3.340}$$

Ainsi, de l'équation de Dirac résulte que l'énergie de l'électron dans l'atome d'hydrogène dépend non seulement du nombre quantique principal, comme c'était prévu par l'équation de Schrödinger, et non seulement des nombres quantiques n et l, comme ceci découlait de l'équation de Klein-Gordon-Fock, mais également de l'orientation mutuelle du spin $\mathbf{s}$ par rapport au moment orbital $\mathbf{l}$. En vertu de l'expression (3.340) l'énergie de l'électron est différente selon que le spin et le moment orbital sont parallèles ou antiparallèles, car cette expression fait intervenir le produit scalaire $\mathbf{ls}$ (dans le cas de l'orientation parallèle $\cos(\widehat{\mathbf{ls}}) = 1$, alors que dans celui de l'orientation antiparallèle $\cos(\widehat{\mathbf{ls}}) = -1$). Ceci signifie que tous les niveaux d'énergie des atomes hydrogénoïdes à $l > 0$ doivent être des doublets (v. § 6.1). Ces conclusions théoriques sont en excellent accord avec

[1] Dans l'ancienne théorie de Bohr on attribuait au mouvement orbital d'un électron dans l'atome un moment magnétique $\mu_{n\varphi} = \mu_B n_\varphi$ égal au moment d'un certain «circuit parcouru par un courant», c'est-à-dire au moment magnétique de l'« orbite » suivie par l'électron.

l'expérience. Le calcul de l'énergie d l'électron dans l'atome d'hydrogène donne:

$$E_{nj} = \frac{m_{0e}c^2}{\sqrt{1 + \dfrac{\alpha^2 Z^2}{\left[n - j - \frac{1}{2} + \left(j + \frac{1}{2}\right)\sqrt{1 - \frac{\alpha^2 Z^2}{(j+1/2)^2}}\right]^2}}} \approx$$

$$\approx m_{0e}c^2 - \frac{Z^2 m_{0e} e^4}{2\hbar^2 n^2} + \frac{Z^4 m_{0e} e^8}{2\hbar^4 c^2 n^3}\left(\frac{3}{4n} - \frac{1}{j+1/2}\right) + \ldots, \qquad (3.341)$$

où j est le *nombre quantique interne* qui détermine (en unités $\hbar$) la valeur du moment cinétique total (sans tenir compte du spin du noyau [1]. Le moment total de l'électron est la somme du moment propre (spin) $\mathbf{p}_s$ de l'électron et de son moment orbital $\mathbf{p}_l$. En se servant du « modèle vectoriel » de l'atome, on peut écrire

$$\mathbf{p}_j = \mathbf{p}_l + \mathbf{p}_s, \qquad (3.342)$$

ou encore

$$\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s}. \qquad (3.343)$$

Par conséquent, pour des nombres l et s donnés, le nombre quantique interne j peut prendre les valeurs suivantes: $j = l + s, l + s - 1, \ldots, |l - s|$. Lorsque $l = 0$, le nombre j ne peut avoir qu'une seule valeur $j = 1/2$. Pour $l \neq 0$, le moment total de l'électron $j = l \pm 1/2$.

Pour un atome comprenant plusieurs électrons, le moment total (en unités $\hbar$) est égal, conformément aux règles du modèle vectoriel, à

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}, \qquad (3.344)$$

où $\mathbf{L} = \sum_{i=1}^{N} \mathbf{l}_i$ est le moment orbital total de tous les électrons; $\mathbf{S} = \sum_{i=1}^{N} \mathbf{s}_i$ le spin total (N étant le nombre d'électrons dans l'atome)[2].

Ainsi, les niveaux d'énergie de l'atome dépendent non seulement de n mais également de j, c'est-à-dire que la dégénérescence accidentelle (coulombienne) des niveaux est levée par l'interaction spin-orbite. La structure fine du spectre atomique calculée au moyen de la formule (3.341) est en bon accord avec les résultats des mesures spectroscopiques (fig. 3.26).

---

[1] La prise en compte du spin du noyau (s'il n'est pas nul) fait apparaître une interaction spin-spin entre le noyau et l'électron qui conduit à une structure hyperfine des spectres atomiques (v. § 6.9).

[2] Une telle règle d'addition des moments n'est valable que dans le cas du couplage dit normal ou couplage LS (pour plus de détails, voir §§ 6.2 et 6.3).

Pourtant la dégénérescence n'est levée que partiellement: selon la théorie de Dirac les niveaux ayant les mêmes valeurs des nombres quantiques n et j mais des valeurs différentes de $l = j \pm 1/2$ sont deux fois mutuellement dégénérés[1]. Compte tenu de l'interaction spin-orbite, les niveaux de l'atome d'hydrogène sont désignés par les symboles suivants: $1s_{1/2}$, ($2s_{1/2}$, $2p_{1/2}$), $2p_{3/2}$, ($3s_{1/2}$, $3p_{1/2}$), ($3p_{3/2}$, $3d_{3/2}$), $3d_{5/2}$, et ainsi de suite. Les symboles mis entre parenthèses correspondent à des états dégénérés. Comme le montre l'expression (3.341), les énergies des états $2s_{1/2}$ et $2p_{1/2}$ de l'atome d'hydrogène doivent être exactement égales l'une à l'autre. Les seuls états non dégénérés sont ceux (par exemple, $2^2p_{3/2}$) pour lesquels le nombre j prend la valeur maximale pour le nombre quantique n donné (v. fig. 3.26).

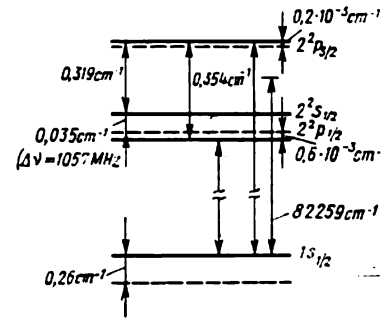


Fig. 3.26

§ 3.14. Principe de superposition d'états

Au cours des paragraphes qui précèdent nous avons examiné les états stationnaires possibles d'une particule microscopique placée dans divers champs de force. Lorsqu'une particule liée effectue un mouvement fini, les valeurs que son énergie prend dans divers puits de potentiel sont quantifiées. Dans l'état fondamental, non excité ($n = 1$), un système quantique peut se trouver pendant un temps infiniment long jusqu'à ce qu'il reçoive une énergie $\Delta E = E_n - E_1$ suffisante pour le faire passer au premier ($n = 2$) ou à un plus haut niveau excité. La durée de vie τ dans un état excité est finie car tout système tend à revenir, dès que l'action de la force d'excitation cesse, dans l'état d'énergie minimale. L'excès d'énergie lors du passage du niveau supérieur E_n au niveau inférieur E_1 se dégage sous forme d'une portion d'énergie électromagnétique $\hbar\omega_{n1} = E_n - E_1$.

La mécanique quantique permet de décrire non seulement des états stationnaires, normaux et excités, des systèmes microscopiques, mais également leurs *états transitoires* (*mixtes* ou *superposés*) qui apparaissent au cours du passage de la particule d'un état stationnaire dans un autre (fig. 3.27) La connaissance des fonctions d'onde de tels états permet de calculer les probabilités de passage des particules d'un niveau d'énergie discret à un autre ou d'un niveau discret déterminé vers l'état de spectre continu. Il est évident que les passages

[1] En réalité, cette dégénérescence est levée par l'interaction de l'électron avec le vide de champ électromagnétique, c'est-à-dire grâce aux corrections de radiation (déplacement Lamb) qui ne sont pas prises en compte à l'approximation de l'électron unique. Les lignes en traits interrompus sur la fig. 3.26 montrent la position des niveaux sans tenir compte de l'effet Lamb.

s'accompagnant d'une augmentation de l'énergie du système (absorption) ne peuvent être que des transitions *forcées* (*induites*), alors que des passages inverses peuvent être aussi bien *forcés* (*émission induite* ou *stimulée*) que *spontanés* (*émission spontanée*) [1].

A l'état mixte, au cours de la transition de la particule entre des niveaux discrets déterminés, la fonction d'onde représente une superposition des fonctions d'onde propres des états stationnaires:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum_n a_n(t)\,\psi_0(\mathbf{r})\exp(-i\varepsilon t/\hbar), \tag{3.345}$$

où $a_n(t)$ sont des coefficients, dépendant du temps, du développement de la fonction d'onde mixte suivant les fonctions d'onde propres du système microscopique quantique [2].

Dans le cas des transitions entre les niveaux d'un spectre continu la fonction d'onde s'écrit

$$\Psi(r, t) = \int_{\varepsilon_0}^{\infty} a(\varepsilon, t)\,\psi_0(\varepsilon, t)\exp(-i\varepsilon t/\hbar)\,d\varepsilon. \tag{3.346}$$

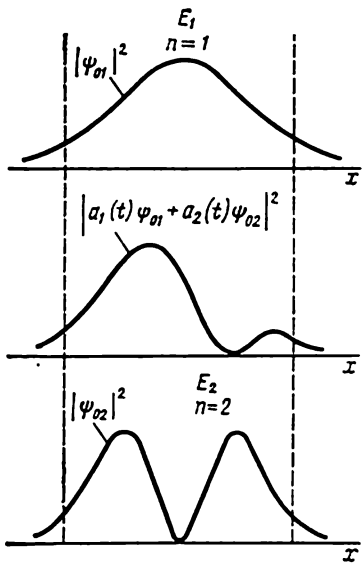


Fig. 3.27

Les expressions (3.345) et (3.346) constituent la formulation mathématique du *principe de superposition d'états* en mécanique quantique. Lorsqu'une particule est dans un état superposé, son énergie

[1] En réalité aucune transition spontanée ne peut se produire dans un système quantique (de même que dans tout système classique). Les transitions spontanées sont elles-mêmes en certain sens « forcées » parce qu'elles s'effectuent sous l'action des oscillations zéro du champ électromagnétique (v. §§ 3.10 et 4.2).

[2] En mécanique classique, on exprime d'une manière analogue l'état complexe des oscillations d'une corde de longueur L pouvant osciller avec une fréquence propre ω_0 (note fondamentale) et des harmoniques $2\omega_0$, $3\omega_0$, ..., $n\omega_0$:

$$S(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} s_{0n}(t)\sin(2\pi nx/\lambda_0)\exp(-i\omega_0 nt),$$

où $s_{0n}(t)$ sont les amplitudes de vibrations caractérisant la contribution apportée par des harmoniques monochromatiques distincts à l'état superposé complexe. Ainsi, dans des états intermédiaires, la corde vibre à la fois à plusieurs fréquences de différentes amplitudes. Dans ces conditions, l'amplitude diminue pour les uns des types de vibrations et augmente pour les autres. Par exemple, la corde peut émettre au début un son de fréquence deux fois plus grande que celle de la note fondamentale et, ensuite, au bout d'un certain temps, un son correspondant à la fréquence fondamentale ω_0, c'est-à-dire à la plus grande longueur d'onde $\lambda_0 = 2L$.

n'a pas de valeur déterminée. Nous avons déjà rencontré de tels états lors de l'étude du mouvement des paquets d'ondes de de Broglie [v. expressions (3.9) à (3.11)]. Le fait que ces expressions, de même que les formules (3.345) et (3.346), contiennent plusieurs coefficients non nuls $a_n(t)$ ou $a(\varepsilon, t)$ signifie l'absence réelle d'une énergie définie de façon univoque dans un état mixte et non pas une non-connaissance de la « valeur vraie de l'énergie ». Si l'on mesure, à l'aide d'un dispostif quelconque, l'énergie d'une particule quantique se trouvant dans un état mixte, le processus de la mesure lui-même supprime la superposition : sous l'action de la perturbation la particule passera à l'un des états stationnaires. La probabilité de présence de la particule dans un état d'énergie E_n ou dans un intervalle d'énergies de ε à $\varepsilon + d\varepsilon$, c'est-à-dire la fonction de distribution de la particule selon son énergie, est définie par les carrés des modules des coefficients de superposition correspondant à ces états :

$$W(E_n, t) = a_n(t)\, a_n^*(t) = |a_n(t)|^2 \tag{3.347}$$

ou

$$W(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon, t) = a(\varepsilon, t)\, a^*(\varepsilon, t)\, d\varepsilon. \tag{3.348}$$

Il est évident que la probabilité de passage à l'un quelconque de tous les états d'énergie possibles doit être égale à l'unité. On peut donc écrire pour un spectre discontinu

$$\sum_{n=1}^{\infty} a_n(t)\, a_n^*(t) = 1, \tag{3.349}$$

pour un spectre continu

$$\int_{\varepsilon_0}^{\infty} a(\varepsilon, t)\, a^*(\varepsilon, t)\, d\varepsilon = 1, \tag{3.350}$$

et pour un spectre mixte

$$\sum_{n=1}^{\infty} |a_n(t)|^2 + \int_{\varepsilon_0}^{\infty} |a(\varepsilon, t)|^2\, d\varepsilon = 1. \tag{3.351}$$

Ces relations constituent en fait les conditions de normalisation de la fonction d'onde qui décrit un état superposé.

Examinons un état représentant la superposition de deux états quantiques d'énergies ε_j et ε_k. La fonction d'onde correspondante s'écrit

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = a_j(t)\, \psi_{0j}(\mathbf{r})\, e^{-\frac{i\varepsilon_j t}{\hbar}} + a_k(t)\, \psi_{0k}(\mathbf{r})\, e^{-\frac{i\varepsilon_k t}{\hbar}}. \tag{3.352}$$

La fonction de distribution pour cette superposition s'obtient à partir de l'expression (3.352) en la multipliant par son conjugué :

$$W(\mathbf{r}, t) = \Psi\Psi^* = \left[a_j(t)\psi_{0j}e^{-\frac{i\varepsilon_j t}{\hbar}} + a_k(t)\psi_{0k}e^{-\frac{i\varepsilon_k t}{\hbar}}\right] \times$$
$$\times \left[a_j^*(t)\psi_{0j}^* e^{\frac{i\varepsilon_j t}{\hbar}} + a_k^*(t)\psi_{0k}^* e^{\frac{i\varepsilon_k t}{\hbar}}\right] = a_j a_j^* \psi_{0j}\psi_{0j}^* + a_k a_k^* \psi_{0k}\psi_{0k}^* +$$
$$+ a_j a_k^* \psi_{0j}\psi_{0k}^* e^{-\frac{i}{\hbar}(\varepsilon_j - \varepsilon_k)t} + a_j^* a_k \psi_{0j}^* \psi_{0k} e^{\frac{i}{\hbar}(\varepsilon_j - \varepsilon_k)t}. \quad (3.353)$$

Les deux premiers termes de la formule (3.353) sont indépendants du temps. Ils caractérisent la probabilité de présence de la particule soit dans l'état j, soit dans l'état k. Tout dépend des conditions initiales. Si par exemple le système était à l'instant $t = 0$ dans l'état j, alors $a_j(0) = 1$ et $a_k(0) = 0$. Puis ces coefficients varient dans le temps suivant une loi déterminée, de sorte qu'à un certain instant $t = t_1$ on a $a_j(t_1) = 0$ et $a_k(t_1) = 1$ (fig. 3.28, *a*). La fonction de distribution (3.353) fait intervenir elle aussi deux termes périodiquement oscillant avec une pulsation

$$\omega_{jk} = (\varepsilon_j - \varepsilon_k)/\hbar. \quad (3.354)$$

égale à la différence des pulsations des fonctions d'onde $\Psi(t)$ des deux états stationnaires (fig. 3.28, *b*).

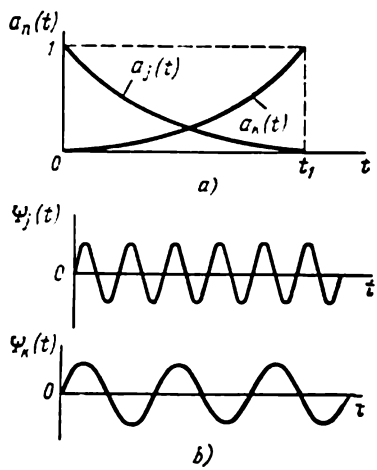


Fig. 3.28

Dans le cas d'un mouvement non relativiste ($v \ll c$), on a $\varepsilon_j \approx m_{0i}c^2 + E_j$ et $\varepsilon_k \approx m_{0i}c^2 + E_k$. Dans ce cas les pulsations des oscillations sont données par la formule

$$\omega_{jk} = (E_j - E_k)/\hbar = \omega_j - \omega_k. \quad (3.354a)$$

Remarquons que les fréquences émises par un atome peuvent être considérées de façon formelle comme des fréquences des battements quantiques de deux types d'oscillations (modes) d'un « nuage électronique » oscillant. A ce point de vue, toutes les raies émises par les atomes représentent les fréquences caractéristiques des battements intermodes de leurs fonctions d'onde propres.

En électrodynamique classique, l'intensité instantanée du rayonnement (puissance instantanée) d'un dipôle électrique est définie par la formule

$$I(t) = 2\,|\ddot{\mathbf{d}}|^2/3c^3 = 2e_i^2|\ddot{\mathbf{r}}|^2/3c^3, \quad (3.355)$$

où $\mathbf{d}(t) = e_i\mathbf{r}(t)$ est le *moment électrique dipolaire* d'une particule oscillante de charge e_i [dans le cas d'un système constitué de j charges « ponctuelles » oscillantes identiques $\mathbf{d}(t) = \sum_j e_i\mathbf{r}_j(t)$].

Si la fonction $\mathbf{d}(t)$ varie suivant une loi harmonique $\mathbf{d}(t) = \mathbf{d}_0 \cos \omega t$, l'intensité moyenne (puissance moyenne) du rayonnement pendant une période est égale à

$$\langle I \rangle = \omega^4 d_0^2/3c^3, \tag{3.356}$$

car $\langle \cos^2 \omega t \rangle = 1/2$.

Dans un atome, l'électron ne peut pas se trouver en un point déterminé de l'espace. Sa fonction de distribution $W_j(\mathbf{r}, t)$ forme un « nuage électronique » chargé négativement et oscillant autour d'un noyau chargé positivement et peu mobile. En plaçant l'origine des coordonnées au noyau de l'atome, on peut écrire l'analogue quantique du moment électrique dipolaire de l'atome:

$$\mathbf{d}_j(t) = e \int \mathbf{r}\Psi_j(\mathbf{r}, t)\, \Psi_j^*(\mathbf{r}, t)\, d^3r. \tag{3.357}$$

Cette expression traduit la moyenne du moment électrique dipolaire de l'atome sur les états quantiques de l'électron décrits par la fonction d'onde $\Psi(\mathbf{r}, t)$.

La fonction d'onde d'un état pur (stationnaire) d'énergie déterminée étant $\Psi_j(\mathbf{r}, t) = \psi_{0j} \exp(-i\varepsilon_j t/\hbar)$, le moment électrique du dipôle sera, en vertu de (3.357), indépendant du temps et donc, comme il en résulte de (3.355), l'émission de l'atome dans un tel état sera nulle. Cette conclusion est en parfait accord avec les lois de l'électrodynamique et n'est pas liée aux postulats supplémentaires de la théorie de Bohr relatifs à certaines orbites « stationnaires » sélectionnées sur lesquelles l'émission de l'électron est nulle (*second postulat de Bohr*). Ainsi, la mécanique quantique résout aisément le paradoxe des électrons animés d'un mouvement accéléré mais non radiants.

Proposons-nous de calculer maintenant le moment électrique dipolaire d'un électron se trouvant dans un état superposé décrit par la fonction d'onde (3.352) et la fonction de distribution (3.353):

$$\begin{aligned}\mathbf{d}(t) = {} & a_j a_j^* e \int \mathbf{r}\psi_{0j}(\mathbf{r})\, \psi_{0j}^*(\mathbf{r})\, d^3r + a_k a_k^* e \int \mathbf{r}\psi_{0k}(\mathbf{r})\, \psi_{0k}^*(\mathbf{r})\, d^3r + \\ & + a_j a_k^* e \exp\left[-\frac{i}{\hbar}(E_j - E_k)\, t\right] \int \mathbf{r}\psi_{0j}(\mathbf{r})\, \psi_{0k}^*(\mathbf{r})\, d^3r + \\ & + a_j^* a_k e \exp\left[\frac{i}{\hbar}(E_j - E_k)\, t\right] \int \mathbf{r}\psi_{0j}^*(\mathbf{r})\, \psi_{0k}(\mathbf{r})\, d^3r. \end{aligned} \tag{3.358}$$

Cette expression peut s'écrire sous une forme plus compacte:

$$\begin{aligned}\mathbf{d}(t) = {} & a_j a_j^* \mathbf{d}_{jj} + a_k a_k^* \mathbf{d}_{kk} + a_j a_k^* \mathbf{d}_{jk} \exp\left[-\frac{i}{\hbar}(E_j - E_k)\, t\right] + \\ & + a_j^* a_k \mathbf{d}_{kj} \exp\left[\frac{i}{\hbar}(E_j - E_k)\, t\right], \end{aligned} \tag{3.359}$$

où nous avons noté

$$\mathbf{d}_{jk} = e \int \mathbf{r}\psi_{0j}(\mathbf{r})\, \psi_{0k}^{*}(\mathbf{r})\, d^3\mathbf{r}. \tag{3.360}$$

Les projections de l'amplitude du moment électrique dipolaire sur les axes cartésiens x, y, z ont pour valeurs respectives:

$$d_x \equiv X_{jk} = e \int x\psi_{0j}(\mathbf{r})\, \psi_{0k}^{*}(\mathbf{r})\, d^3r, \tag{3.361}$$

$$d_y \equiv Y_{jk} = e \int y\psi_{0j}(\mathbf{r})\, \psi_{0k}^{*}(\mathbf{r})\, d^3r, \tag{3.361a}$$

$$d_z \equiv Z_{jk} = e \int z\psi_{0j}(\mathbf{r})\, \psi_{0k}^{*}(\mathbf{r})\, d^3r, \tag{3.361b}$$

où $x = r \sin \vartheta \cos \varphi$, $y = r \sin \vartheta \sin \varphi$, $z = r \cos \vartheta$ (fig. 3.20).

Toutes ces intégrales représentent des *éléments* dits *matriciels du moment électrique dipolaire* er (projections moyennes sur différentes combinaisons d'états quantiques ψ_{0j} et ψ_{0k} du moment dipolaire de l'électron $d_x = ex$, $d_y = ey$ et $d_z = ez$).

Comme le montre l'expression (3.359), le moment électrique dipolaire de l'atome dans un état mixte comprend des termes variant à la fréquence $\omega_{jk} = E_j - E_k$, c'est-à-dire à la fréquence exactement égale à celle postulée dans la théorie de Bohr (*condition des fréquences de Bohr*) dans l'hypothèse où l'électron émet une énergie $\hbar\omega_{jk} = E_j - E_k$ en « sautant » d'une orbite sur une autre et non en suivant une orbite. Les conclusions de la mécanique quantique non seulement n'exigent pas d'« abroger » les lois de l'électrodynamique, comme c'était le cas de l'ancienne théorie quantique, mais sont en plein accord avec ces lois.

En plus de la condition des fréquences possibles, les expressions (3.358) et (3.359) permettent d'obtenir des *règles* dites *de sélection* qui définissent l'*intensité de rayonnement* à une fréquence donnée ω_{jk} ainsi que des renseignements sur la polarisation du rayonnement [1]. Comme le montre la formule classique (3.356), l'intensité

---

[1] Dans la théorie de Bohr, les règles de sélection ne pouvaient s'obtenir qu'à l'aide du passage à la limite à un spectre quasi continu, c'est-à-dire à de très grands nombres quantiques n permettant d'utiliser le principe de correspondance. Dans la région de $n \gg 1$, on peut admettre que la variation du nombre quantique principal n est égale à celle du numéro Δn de l'harmonique de la fréquence du mouvement orbital. Dans ces conditions, les différences finies $\Delta\,(E/\hbar)$ coïncident pratiquement avec les dérivées $d/dn\,[E\,(n)/\hbar]\,\Delta n$, c'est-à-dire que les lois spectrales exprimées par le postulat de Bohr coïncident avec celles prévues par les équations de l'électrodynamique. Dans la région de petites valeurs de n (fréquences élevées des transitions) la théorie de Bohr ne s'accorde pas avec l'électrodynamique, mais il existe une certaine correspondance qui consiste en ce que dans la théorie classique les fréquences des oscillations $\omega_r = \omega_\varphi = \omega_0 = \partial H/\partial J_j = \frac{d}{dn}\left(\frac{E}{\hbar}\right)$, où $J_j = \oint p_j\, dq_j$, alors qu'en théorie quantique $\omega_{n_1, n_2} = (E_1 - E_2)/\hbar = \Delta\,(E/\hbar)$.

du rayonnement I est proportionnelle au carré du moment électrique du dipôle et à la quatrième puissance de la fréquence. Si le moment du dipôle est nul, il n'y a pas de rayonnement.

La valeur du moment électrique dipolaire dépend du type de symétrie (parité) de la fonction d'onde des états initial et final. Si l'on examine, par exemple, la superposition des fonctions d'onde de deux états s différents dans l'atome d'hydrogène, l'intégrale (3.360) sera nulle. En effet, pour tous les états s, les fonctions d'onde sont à symétrie sphérique, c'est-à-dire des fonctions paires des coordonnées; par suite, les fonctions à intégrer $r\psi_{0s1}(\mathbf{r})\,\psi_{0s2}(\mathbf{r})$, ainsi que les fonctions $r\psi_{0s1}(\mathbf{r})\,\psi^*_{0s1}(\mathbf{r})$ et $r\psi_{0s2}(\mathbf{r})\,\psi^*_{0s2}(\mathbf{r})$ figurant dans (3.360) seront impaires. L'intégration d'une telle fonction sur tout l'espace donne zéro, car à tout terme de coordonnée $+r$ se trouvant sous le signe somme correspond un même terme mais de signe contraire correspondant à la coordonnée $-r$. Tous ces termes sous le signe somme se neutralisent mutuellement deux à deux. Ainsi, bien que la fonction de distribution $W(\mathbf{r}, t)$ varie périodiquement dans le temps, la superposition des états quantiques de même parité ($\Delta l = 0$) annule les moments électriques des dipôles, donc, à l'approximation dipolaire, les transitions entre ces états sont interdites. Les transitions pour lesquelles $\Delta l = +2$ (c'est-à-dire les transitions entre les états s et d) sont elles aussi interdites à cette approximation. Par contre, dans le cas de la superposition des états s et p ($\Delta l = \pm 1$), les moments des dipôles $\mathbf{d}_{sp}$ entre ces états sont non nuls. Au cours de telles transitions, de même qu'au cours de toutes les transitions à $\Delta l = \pm 1$, par exemple entre les états p et d, l'émission d'un rayonnement devient possible.

Indiquons des calculs élémentaires des moments électriques dipolaires de l'atome d'hydrogène faisant appel aux fonctions d'onde propres.

Dans des états caractérisés par les nombres quantiques n, l et m, la fonction d'onde de l'électron dans l'atome d'hydrogène se définit par la formule (3.282):

$$\psi_0(\mathbf{r}) = R\Theta\Phi = R_n^l(r)\,P_l^m(\cos\vartheta)\exp(im\varphi), \qquad (3.362)$$

dans laquelle $R_n^l(r)$ sont les polynômes de Laguerre et $P_l^m(\cos\vartheta)$ les polynômes de Legendre.

Examinons la superposition de cet état et d'un autre état caractérisé par les nombres quantiques n', l' et m' et calculons la projection du moment électrique dipolaire de l'atome sur une certaine direction physiquement déterminée dans l'espace (sur l'axe z par exemple) [1]. En introduisant (3.362) dans (3.361) et en tenant compte

---

[1] La dégénérescence par rapport au nombre quantique magnétique m n'est levée qu'en présence d'une direction physiquement réalisée (par exemple, en présence d'un champ magnétique infiniment faible).

que $z = r\cos\vartheta$ et $d^3r = r^2 d\Omega dr = r^2 \sin\vartheta d\vartheta d\varphi dr$, on obtient

$$d_z = e \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} r^3 \cos\vartheta \sin\vartheta R_{nl} R_{n'l'} P_l^m P_{l'}^{m'} \times$$

$$\times \exp[i(m-m')\varphi]\, dr\, d\vartheta\, d\varphi. \quad (3.363)$$

On voit que pour $\Delta m = (m - m') \neq 0$ cette intégrale s'annule. En effet, les facteurs $R_{nl}(r)$ et $P_l^m(\cos\vartheta)$ sont réels, alors que le facteur $\exp[i(m-m')\varphi]$ est une fonction périodique de φ dont l'intégration dans l'intervalle de 0 à 2π donne zéro. L'intégrale sera différente de zéro si la fonction à intégrer est indépendante de φ, ce qui n'est possible que pour $(m - m') = \Delta m = 0$. Ceci signifie que les transitions entre des états pour lesquels $\Delta m = 0$ sont permises.

Pour la projection du moment électrique dipolaire sur l'axe x on obtient, compte tenu que $x = r\sin\vartheta\cos\varphi = r\sin\vartheta\,[(e^{i\varphi} + e^{-i\varphi})/2]$, l'expression suivante:

$$d_x = \frac{e}{2} \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} r^3 \sin^2\vartheta R_{nl} R_{n'l'} P_l^m P_{l'}^{m'} \times$$

$$\times [e^{i(m-m'+1)\varphi} + e^{i(m-m'-1)\varphi}]\, dr\, d\vartheta\, d\varphi. \quad (3.364)$$

La projection de ce moment sur l'axe y s'écrit, compte tenu que $y = r\sin\vartheta\sin\varphi = r\sin\vartheta\,[(e^{i\varphi} - e^{-i\varphi})/2i]$,

$$d_y = -i\frac{e}{2} \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} r^3 \sin^2\vartheta R_{nl} R_{n'l'} P_l^m P_{l'}^{m'} \times$$

$$\times [e^{i(m-m'+1)\varphi} - e^{i(m-m'-1)\varphi}]\, dr\, d\vartheta\, d\varphi. \quad (3.365)$$

Les intégrales (3.364) et (3.365) sont non nulles pour $m - m' = \mp 1$, c'est-à-dire pour $\Delta m = \pm 1$. Ainsi, la règle de sélection du nombre quantique magnétique m qui caractérise la projection du moment angulaire orbital sur une direction donnée stipule que l'émission d'un rayonnement n'est possible que dans les transitions entre des états pour lesquels

$$\Delta m = 0, \pm 1. \quad (3.366)$$

L'émission correspondant à $d_z \neq 0$, c'est-à-dire à la condition $\Delta m = 0$, s'appelle la *composante* π ($d_x = d_y = 0$). A la condition $\Delta m = \pm 1$ correspondent des *composantes* $\sigma^\pm$ ($d_x = d_y \neq 0$) qui diffèrent par leur *polarisation*. La composante π est due à la com-

posante z du moment électrique du dipôle $\mathbf{d}$ orientée suivant le champ magnétique $\overline{\mathcal{H}}$. Ceci correspond à l'émission d'un rayonnement polarisé rectilignement dont le diagramme directionnel est représenté sur la fig. 3.29. Ainsi, l'intensité du rayonnement ayant la polarisation π est maximale dans une direction perpendiculaire à $\overline{\mathcal{H}}$ et nulle suivant $\overline{\mathcal{H}}$. Les projections des moments électriques des dipôles d_x et d_y perpendiculaires entre elles et possédant les mêmes fréquences d'oscillations s'ajoutent pour donner des polarisations $\sigma^{\pm}$ avec la rotation du vecteur $\overline{\mathcal{E}}$ autour de la direction $\overline{\mathcal{H}}$, à droite (σ^-) ou à gauche (σ^+) selon le déphasage relatif des oscillations suivant les axes x et y. Comme le montrent les expressions (3.364) et (3.365), les projections d_x et d_y diffèrent par le facteur i. Par suite, le déphasage entre les oscillations des projections du moment dipolaire sur les axes x et y est égal à $\pi/2$ (pour $\Delta m = -1$) ou à $-\pi/2$ (pour $\Delta m = +1$).

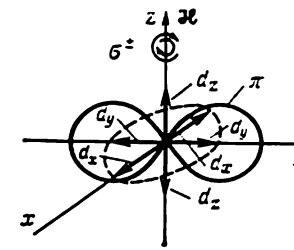


Fig. 3.29

Proposons-nous maintenant d'obtenir la règle de sélection du nombre quantique orbital l. Posons $m = m'$ dans l'expression (3.363), il vient

$$d_z = e \int_0^{\infty} \int_0^{\pi} r^3 \cos\vartheta \sin\vartheta R_{n,l} R_{n'l'} P_l^m P_{l'}^m \, dr \, d\vartheta. \qquad (3.367)$$

Prenons l'intégrale uniquement sur ϑ, qui détermine le caractère du « mouvement orbital » de la particule, après avoir introduit au préalable une nouvelle variable $\xi = \cos\vartheta$:

$$\int_{-1}^{+1} \xi P_l^m(\xi) P_{l'}^m(\xi) \, d\xi. \qquad (3.368)$$

La théorie des fonctions de Legendre donne pour les fonctions successives P_l^m, P_{l-1}^m, P_{l+1}^m la formule récurrente suivante:

$$P_l^m(\xi) = \frac{l+m}{2l+1} P_{l-1}^m(\xi) + \frac{l-m+1}{2l+1} P_{l+1}^m(\xi) = \\ = A P_{l-1}^m(\xi) + B P_{l+1}^m(\xi). \qquad (3.369)$$

Compte tenu de l'expression (3.369), l'intégrale (3.368) peut s'écrire sous la forme

$$\int_{-1}^{+1} \xi P_{l'}^m (A P_{l-1}^m + B P_{l+1}^m) \, d\xi. \qquad (3.370)$$

Les fonctions de Legendre P_l^m étant orthogonales [v. condition (3.42) d'orthonormalisation de la fonction d'onde], on voit que l'intégrale (3.370) n'est différente de zéro que pour $l' = l \mp 1$. Ceci nous donne la règle de sélection du nombre quantique orbital:

$$\Delta l = \pm 1. \tag{3.371}$$

On peut montrer que la même condition découle de l'examen de deux autres projections (d_x et d_y) du moment électrique dipolaire sur les axes x et y. Comme le confirment les calculs, les intégrales de la forme

$$\int_0^\infty r^3 R_{nl}(r) R_{n'l'}(r)\, dr \tag{3.372}$$

sont pour $\Delta l = \pm 1$ non nulles quelles que soient les valeurs de la différence $n' - n = \Delta n$. Ceci signifie que le nombre quantique principal peut varier de n'importe quel nombre d'unités, c'est-à-dire qu'il n'est astreint à aucune règle de sélection.

En toute rigueur, les règles de sélection que nous venons de décrire ne sont applicables qu'à l'émission des dipôles électriques lorsqu'on peut négliger le retard de l'interaction électromagnétique sur une distance de l'ordre de grandeur des dimensions atomiques par suite de la valeur finie de la vitesse de la lumière. Cette condition est réalisée de façon tout à fait satisfaisante dans le domaine optique vu que la longueur d'onde de la lumière λ_{lum} est nettement plus grande (de quatre ou cinq ordres de grandeur) que les dimensions atomiques. Dans le cas des spectres des rayons X pour lesquels la valeur de λ_x est comparable aux dimensions de l'atome, des *transitions quadrupolaires* peuvent devenir elles aussi permises. Le *moment quadrupolaire d'un système de charges* Q_{pq} est un tenseur symétrique:

$$Q_{pq} = \sum_j e_j (3x_p x_q - \delta_{pq} r^2), \tag{3.373}$$

où p et q sont les indices des composantes du tenseur dans lequel les éléments diagonaux ($p = q$) sont nuls.

Les éléments matriciels des transitions quadrupolaires représentent la moyenne de Q_{pq} sur les fonctions d'onde correspondantes:

$$eQ_{jk} = \int \psi_j (eQ_{pq}) \psi_k^* \, d^3r. \tag{3.374}$$

La quantité eQ_{jk} sera non nulle si ψ_j et ψ_k sont des fonctions d'onde paires ou impaires toutes les deux, car, comme le montre l'expression (3.373), le moment quadrupolaire Q_{pq} est une fonction paire, c'est-à-dire varie comme le carré des coordonnées. Dans ce cas les transitions à $\Delta l = 0, \pm 2$ seront permises, alors que les transitions avec $\Delta l = \pm 1$ seront interdites. La probabilité de transitions liées à des moments quadrupolaires dans le domaine optique est $(\lambda_{\text{lum}}/r_B)^2 \approx 10^5$ à 10^6 fois plus faible que la probabilité de tran-

sitions dipolaires. Dans le domaine des rayons X ce rapport sera 10^3 à 10^4 fois plus grand que dans les spectres optiques. C'est pourquoi des raies dites « *interdites* » sont plus fréquentes dans des spectres des rayons X. En spectroscopie, on utilise une règle de sélection générale qui découle de l'analyse qui précède et porte le nom de *règle de Laporte*: les transitions dipolaires sont possibles entre des états quantiques pairs et impairs et interdites pour des combinaisons d'états de même parité. Par contre, des transitions quadrupolaires sont permises entre des états de même parité et interdites entre des états de parités différentes.

§ 3.15. Théorie des perturbations

Les problèmes de mécanique quantique ne peuvent être résolus de façon exacte que dans des cas relativement peu nombreux. Comme nous l'avons vu plus haut, l'équation stationnaire de Schrödinger pour une particule peut se résoudre exactement par exemple pour le potentiel d'un oscillateur harmonique, le puits de potentiel rectangulaire et le potentiel coulombien. Dans bien des cas, l'équation stationnaire de Schrödinger pour une particule ne peut pas être exactement résolue pour des potentiels qui se rencontrent en pratique. Pour des problèmes non stationnaires et ceux à plusieurs particules la situation est encore plus compliquée. C'est pourquoi les problèmes réels de mécanique quantique sont généralement résolus par différentes méthodes approchées. Dans ce qui suit nous décrivons l'une de telles méthodes, à savoir la *théorie* ou le calcul *des perturbations*. On pourra trouver la description des autres méthodes dans de nombreuses monographies consacrées à la mécanique quantique.

Si l'équation complète de Schrödinger comprend des termes de différents ordres de grandeur, on peut la simplifier, en négligeant les petites quantités, de telle sorte qu'elle possède une solution exacte. En introduisant cette solution exacte de l'équation simplifiée de Schrödinger dans l'équation complète, on peut calculer les petites corrections liées à des termes initialement rejetés. La théorie des perturbations fournit justement la méthode générale de calcul de ces petites corrections.

Perturbations indépendantes du temps. — Supposons que le système à étudier se décrive par un hamiltonien de la forme

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}', \tag{3.375}$$

où $\hat{H}'$ est l'opérateur de perturbation, c'est-à-dire un terme à ajouter à l'hamiltonien non perturbé $\hat{H}_0$.

Examinons d'abord le cas où les hamiltoniens $\hat{H}$ et $\hat{H}'$ ne dépendent pas du temps, de façon explicite, et le spectre de valeurs propres de l'opérateur $\hat{H}_0$ est discret et exactement connu. Ceci signifie

que la solution de l'équation de Schrödinger en l'absence de perturbations

$$\hat{H}_0\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)} \tag{3.376}$$

est considérée comme connue [1]. Ecrivons maintenant l'équation de Schrödinger compte tenu de la perturbation:

$$(\hat{H}_0 + \hat{H}')\psi = E\psi, \tag{3.377}$$

où ψ est la fonction d'onde cherchée; E sont les valeurs propres de l'hamiltonien perturbé.

Ecrivons la fonction d'onde cherchée ψ sous forme du développement suivant les fonctions d'onde $\psi_n^{(0)}$:

$$\psi = \sum_m C_m\psi_m^{(0)} \tag{3.378}$$

et introduisons-la dans la formule (3.377), il vient

$$\sum_m C_m(E_m^{(0)} + \hat{H}')\psi_m^{(0)} = \sum_m C_m E\psi_m^{(0)}. \tag{3.379}$$

Multiplions les deux membres de l'équation (3.379) par $\psi_k^{(0)*}$, intégrons-la sur un élément de « volume » dq dans l'espace q de configuration et tenons compte de la condition d'orthonormalisation de la fonction d'onde (3.42), il vient

$$(E - E_k^{(0)})C_k = \sum_m H_{km}C_m, \tag{3.380}$$

où

$$H_{km} = \int \psi_k^{(0)*}\hat{H}'\psi_m^{(0)}\,dq \tag{3.381}$$

est la *matrice de l'opérateur de perturbation.*

Les coefficients inconnus C_m et les valeurs propres cherchées de l'opérateur $\hat{H}$ peuvent être représentés par les séries suivantes:

$$C_m = C_m^{(0)} + C_m^{(1)} + C_m^{(2)} + \ldots, \tag{3.382}$$

$$E = E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} + \ldots. \tag{3.383}$$

Ici, $C_m^{(1)}$ et $E^{(1)}$ sont les termes du même ordre de petitesse que la perturbation $\hat{H}'$; $C_m^{(2)}$ et $E^{(2)}$, les termes du deuxième ordre de petitesse, etc.

Si l'on ne garde dans les séries (3.382) et (3.383) que les termes du premier ordre de petitesse, on obtient pour les corrections de la

[1] Ici, les fonctions d'onde $\psi_n^{(0)}$ et les valeurs propres $E_n^{(0)}$ sont des solutions de l'équation de Schrödinger pour l'état n, correspondant à une *approximation* dite *d'ordre zéro*. Symboliquement ceci est désigné par l'indice supérieur (0).

fonction d'onde propre et de la valeur propre de n-ième état ($C_n^{(0)} = 1$, $C_m^{(0)} = 0$ pour $m \neq n$) les expressions suivantes:

$$C_k = C_k^{(0)} + C_k^{(1)}, \tag{3.384}$$

$$E = E_n^{(0)} + E_n^{(1)}. \tag{3.385}$$

En portant ces valeurs de C_k et E_n dans l'équation (3.380) et en négligeant les termes du second ordre de petitesse, on trouve pour $k = n$:

$$E_n^{(1)} = \int \psi_n^{(0)*} \hat{H}' \psi_n^{(0)} \, dq. \tag{3.386}$$

Ceci signifie qu'à l'approximation du premier ordre la correction à appliquer sur $E_n^{(0)}$ est égale à la perturbation H' prise en valeur moyenne sur l'état décrit par les fonctions d'onde non perturbées.

Pour $k \neq n$ on déduit de l'équation (3.380)

$$C_k^{(1)} = \frac{H_{km}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}. \tag{3.387}$$

Le coefficient $C_n^{(1)}$ reste dans ce cas arbitraire. Il doit être choisi de telle sorte que la fonction d'onde $\psi_n = \psi_n^{(0)} + \psi_n^{(1)}$ soit normée à des termes du premier ordre de petitesse près. Si l'on prend $C_n^{(1)} = 0$, la correction à l'approximation du premier ordre à appliquer à la fonction d'onde aura la forme

$$\psi_n^{(1)} = C_k^{(1)} \psi_m^{(0)} = \sum_m{}' \frac{H_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)}. \tag{3.388}$$

Ici, le prime qui affecte le signe somme signifie que le terme avec $m = n$ doit être omis. Compte tenu de l'expression (3.388) le carré du module de la fonction d'onde perturbée $|\psi_n^{(0)} + \psi_n^{(1)}|^2$ différera de l'unité par une quantité du deuxième ordre de petitesse. La valeur de $\psi_n^{(1)}$ devant être une petite contribution à $\psi_n^{(0)}$, la condition d'applicabilité du calcul des perturbations peut s'écrire, comme il résulte de (3.388), sous la forme d'une inégalité

$$|H_{kn}| \ll |E_n^{(0)} - E_m^{(0)}|. \tag{3.389}$$

Ceci signifie que la théorie des perturbations est applicable si les différences entre les niveaux non perturbés du système sont beaucoup plus petites que les éléments matriciels de la perturbation. A l'approximation du deuxième ordre on a

$$C_k = C_k^{(0)} + C_k^{(1)} + C_k^{(2)}, \tag{3.390}$$

$$E = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)}. \tag{3.390a}$$

En introduisant ces expressions dans l'équation (3.380) et en ne considérant que les termes du deuxième ordre de petitesse, on obtient pour $k = n$:

$$E_n^{(2)} C_n^{(0)} = \sum_m{}' H_{nm} C_m^{(1)}. \tag{3.391}$$

En tenant compte de la formule (3.387), en posant $k = m$ et $C_n^{(0)} = 1$ et eu égard à l'hermiticité de l'opérateur $\hat{H}'$ ($H_{mn} = H_{nm}^*$), on tire de (3.391) la correction du deuxième ordre à appliquer à l'énergie de l'état non perturbé :

$$E_n^{(2)} = \sum_m{}' \frac{|H_{mn}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}. \tag{3.392}$$

On voit que cette correction est toujours négative si l'on entend par énergie $E_n^{(0)}$ l'état normal du système ayant l'énergie minimale. En utilisant la même procédure, on peut calculer les corrections à l'approximation du troisième ordre, du quatrième ordre et d'un ordre plus élevé. Dans le cas des perturbations des niveaux d'un système à spectre mixte il faut ajouter aux sommes sur les états discrets les intégrales sur le spectre de valeurs continues. Ce faisant, dans le domaine des valeurs continues de l'énergie on calcule par la méthode de la théorie des perturbations seulement les corrections à apporter à la fonction d'onde et non celles pour les valeurs propres.

Une petite perturbation peut être constituée par exemple par l'énergie potentielle U de la particule dans un faible champ extérieur (dans un puits de potentiel peu profond). Dans ces conditions la fonction d'onde non perturbée représente la fonction d'onde d'une particule en mouvement libre et le spectre d'énergie est continu. La condition (3.389) d'applicabilité de la théorie des perturbations prend alors la forme suivante :

$$|U| \ll E \approx \hbar^2/m_0 d^2, \tag{3.393}$$

où E est l'énergie cinétique de la particule et d la dimension linéaire du puits de potentiel.

Dans un tel puits de potentiel, les états liés, c'est-à-dire des états d'énergie négative, n'existent pas en général. Le terme correctif à ajouter à la fonction d'onde étant $\psi^{(1)} \ll \psi^{(0)}$, la fonction d'onde perturbée $\psi = \psi^{(0)} + \psi^{(1)} = C^{te} + \psi^{(1)}$ ne s'annule nulle part lorsque $E = 0$. Le fait que la fonction d'onde ne comporte pas de nœuds signifie que dans le puits de potentiel des états de $E < 0$ ne se forment pas, c'est-à-dire que le mouvement de la particule a un caractère infini. Dans un puits de potentiel à une ou à deux dimensions, une des dimensions ou les deux sont infinies. Il est évident que pour de tels puits la condition (3.393) ne peut pas être réalisée, de sorte que la conclusion sur l'absence d'états liés dans un puits de potentiel peu profond est inapplicable aux cas à une ou deux dimensions.

Si un système non perturbé possède des niveaux d'énergie dégénérés, la perturbation « lève » totalement la dégénérescence ou diminue sa multiplicité. La dégénérescence signifie qu'à une même valeur de l'énergie $E_n^{(0)}$ correspondent plusieurs états quantiques différents $\psi_n^{(0)}$, $\psi_{n'}^{(0)}$, . . .

Le terme correctif à l'approximation du premier ordre de la théorie des perturbations peut être calculé pour un niveau dégénéré à partir du système d'équations homogènes pour $C_n^{(0)}$ analogues à l'équation (3.380):

$$\sum_{n'} (H_{nn'} - E^{(1)}\delta_{nn'}) C_{n'}^{(0)} = 0. \tag{3.394}$$

En annulant le déterminant de ce système:

$$|H_{nn'} - E^{(1)}\delta_{nn'}| = 0, \tag{3.395}$$

on obtient une *équation* dite *séculaire*.

A l'approximation du deuxième ordre les termes correctifs se calculent à partir d'une équation séculaire de la forme

$$\left| \sum_m \frac{H_{nm}H_{mn'}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} - E^{(2)}\delta_{nn'} \right| = 0. \tag{3.396}$$

Perturbations dépendant du temps. — Examinons le cas où la perturbation est une fonction explicite du temps:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'(t). \tag{3.397}$$

Il est évident que dans ce cas le système considéré absorbe ou rayonne de l'énergie, c'est-à-dire que l'énergie ne se conserve pas et donc parler des corrections quelconques des valeurs propres de l'énergie n'a pas de sens. On peut seulement calculer les fonctions d'onde approchées $\Psi(\mathbf{r}, t)$ du système en utilisant à cet effet le développement suivant les fonctions d'onde stationnaires $\Psi_k^{(0)}(\mathbf{r}, t)$ du système non perturbé

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum_k a_k(t)\, \Psi_k^{(0)}(\mathbf{r}, t), \tag{3.398}$$

où les coefficients $a_k(t)$ sont des fonctions du temps. Cette fonction d'onde doit être solution de l'équation de Schrödinger (3.38a) avec un hamiltonien de la forme (3.397):

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = (\hat{H}_0 + H')\, \Psi. \tag{3.399}$$

Les fonctions d'onde des états stationnaires satisfont à l'équation de Schrödinger pour $\hat{H}' = 0$:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_k^{(0)}}{\partial t} = \hat{H}_0 \Psi_k^{(0)}. \tag{3.400}$$

Introduisons l'expression (3.398) dans (3.399) et tenons compte de (3.400), il vient

$$i\hbar \sum_k \Psi_k^{(0)} \frac{da_k}{dt} = \sum_k a_k \hat{H}' \Psi_k^{(0)}. \tag{3.401}$$

Multiplions les deux membres de cette équation par la fonction d'onde stationnaire conjuguée complexe de m-ième état $\Psi_m^{(0)*} = \psi_{0m}^* (\mathbf{r}) \exp (iE_m t/\hbar)$ et intégrons sur tout l'espace. On obtient alors, compte tenu de l'orthonormalisation des fonctions d'onde, un système d'équations différentielles linéaires:

$$i\hbar \frac{da_m(t)}{dt} = \sum H_{mk}(t)\, a_k(t), \tag{3.402}$$

où

$$H_{mk}(t) = \int \Psi_m^{(0)*} \hat{H}' \Psi_k^{(0)}\, dq = e^{i\omega_{mk} t} \int \psi_{0m}^{(0)*} \hat{H}' \psi_{0k}^{(0)}\, dq = H_{mk} e^{i\omega_{mk} t}$$

sont les éléments matriciels de l'opérateur de perturbation. Le facteur temporel $\exp (i\omega_{mk} t)$ représente une oscillation harmonique de pulsation $\omega_{mk} = (E_m^{(0)} - E_k^{(0)})/\hbar$. De plus, les éléments matriciels H_{mk} peuvent eux aussi dépendre de façon explicite du temps.

L'intensité de rayonnement ou d'absorption de l'énergie par le système quantique dépend de la vitesse de variation des coefficients $da_m(t)/dt$. Plus grande est la valeur absolue de cette vitesse $|da_m/dt|$, plus forte est l'intensité.

Supposons qu'avant d'être soumis à une perturbation le système se trouve dans un état stationnaire j. Il est évident que pour une telle condition initiale $a_j^{(0)} = a_j(0) = 1$, $a_k^{(0)} = a_k(0) = 0$ pour $k \neq j$ (v. fig. 3.28, *a*). Pour calculer la fonction d'onde du système à l'approximation du premier ordre de la théorie des perturbations posons $a_k(t) = a_k^{(0)} + a_k^{(1)}$. Puis, introduisons $a_k(t)$ dans le système (3.402) et ne gardons dans son second membre que les termes du premier ordre de petitesse (c'est-à-dire négligeons $H_{kj} a_k^{(1)}$ par rapport à H_{kj}). Il vient

$$i\hbar \frac{da_k^{(1)}}{dt} = H_{kj}(t). \tag{3.403}$$

Cette équation différentielle n'est valable que pour le stade initial du processus de passage de l'état j à l'état k, lorsque $a_k^{(1)} \ll 1$.

En intégrant l'équation (3.403), on obtient le coefficient $a_{kj}^{(1)}$ nécessaire à la détermination de la fonction d'onde à l'approximation du premier ordre:

$$a_{kj}^{(1)} = -\frac{i}{\hbar} \int H_{kj}(t)\, dt = -\frac{i}{\hbar} \int H_{kj} e^{i\omega_{kj} t}\, dt. \tag{3.404}$$

Ici, le second indice du coefficient désigne celle des fonctions d'onde non perturbées pour laquelle on calcule le terme correctif; les limites d'intégration dépendent des conditions concrètes du problème.

Il est évident que la probabilité de passage du système de l'état initial j à l'état final k (transition $j \to k$) dans l'intervalle de temps

$-\infty$ à $+\infty$ sera déterminée par le carré du module du coefficient correspondant figurant dans (3.398):

$$W(j \to k) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_{-\infty}^{+\infty} H_{kj} e^{i\omega_{kj} t} dt \right|^2. \qquad (3.405)$$

Dans le cas d'une perturbation suffisamment lente (adiabatique), lorsque la valeur de $\hat{H}'(t)$ varie faiblement pendant une période d'oscillations ω_{kj}^{-1}, l'intégrale tendra vers zéro, car la fonction à intégrer est une fonction $\exp(i\omega_{jk} t)$ alternée rapidement oscillante. Ceci signifie que dans le cas d'une perturbation adiabatique le système conservera son état si, avant d'être perturbé, il se trouvait dans un état stationnaire non dégénéré.

Examinons, à titre d'exemple, l'action sur l'état d'un électron dans l'atome d'une onde lumineuse polarisée rectilignement dont le vecteur champ électrique homogène est orienté suivant l'axe x:

$$\mathscr{E}_x = \mathscr{E}_{0x} \cos \omega t = \frac{\mathscr{E}_{0x}}{2} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}), \qquad (3.406)$$

où $\mathscr{E}_{0x}$ est l'amplitude de l'intensité du champ.

A l'approximation du dipôle électrique l'opérateur d'énergie de perturbation représente l'énergie potentielle $\delta U(\mathbf{r}, t)$ dans ce champ si les dimensions de l'atome sont beaucoup plus petites que la longueur d'onde lumineuse λ_{lum}:

$$\hat{H}' = \delta U(r, t) = e\mathscr{E}_x x = \frac{e\mathscr{E}_{0x} x}{2} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}). \qquad (3.407)$$

Les éléments matriciels de l'opérateur d'énergie s'écrivent

$$H_{kj} \equiv M_{kj} = \int \psi_{0k}^*(\mathbf{r})\, \delta U(\mathbf{r}, t)\, \psi_{0j}(\mathbf{r})\, d^3r, \qquad (3.408)$$

ou encore

$$M_{kj} = \frac{\mathscr{E}_{0x}}{2} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) X_{kj}, \qquad (3.409)$$

où

$$X_{kj} = e \int \psi_{0k}^* x \psi_{0j}\, d^3r \qquad (3.410)$$

est la projection sur l'axe x du moment électrique dipolaire de l'électron prise en valeur moyenne sur les états dont la fonction d'onde est une superposition des fonctions d'onde $\psi_{0k}(\mathbf{r})$ et $\psi_{0j}(\mathbf{r})$.

Pour ce cas l'équation (3.403) s'écrit sous la forme

$$\frac{da_k^{(1)}}{dt} = -\frac{i}{2\hbar} \mathscr{E}_{0x} X_{kj} [e^{i(\omega_{kj}+\omega)t} + e^{i(\omega_{kj}-\omega)t}]. \qquad (3.411)$$

L'intégration de l'équation (3.411) dans l'intervalle de 0 à t donne

$$a_k^{(1)}(t) = -\frac{\mathscr{E}_{0x} X_{kj}}{2\hbar}\left[\frac{e^{i(\omega_{kj}+\omega)t}-1}{\omega_{kj}+\omega} + \frac{e^{i(\omega_{kj}-\omega)t}-1}{\omega_{kj}-\omega}\right]. \quad (3.412)$$

Considérons des intervalles suffisamment petits de l'action de la perturbation, c'est-à-dire $t \ll (\omega_{kj} - \omega)^{-1}$. Dans ce cas $\exp[i(\omega_{kj} - \omega)t] \approx 1 + i(\omega_{kj} - \omega)t$. En négligeant le premier terme entre crochets de l'équation (3.412) par rapport au second (dans le domaine optique, c'est-à-dire lorsque $\omega \sim 10^{15}\ s^{-1}$, l'expression entre crochets n'est non nulle que si $\omega \approx \omega_{jk}$), on obtient

$$a_k^{(1)}(t) \approx -\frac{i\mathscr{E}_{0x} X_{kj}}{2\hbar}\, t. \quad (3.413)$$

La probabilité de la transition $j \to k$ se détermine à l'approximation du premier ordre par le carré du module du coefficient $a_k^{(1)}(t)$:

$$W(j \rightleftharpoons k) = |a_k^{(1)}(t)|^2 = \frac{\mathscr{E}_{0x}^2 |X_{kj}|^2 t^2}{4\hbar^2}. \quad (3.414)$$

On voit que la probabilité de trouver, au bout d'un temps t, dans l'état k un électron qui se trouvait dans l'état j est différente de zéro si sont réalisées deux conditions: 1) $X_{kj} \neq 0$; 2) $\omega \approx \omega_{kj}$. La première de ces conditions signifie que la transition ne doit pas être interdite par les règles de sélection (v. § 3.14) et la seconde stipule que les transitions sont possibles seulement sous l'action d'une radiation résonnante. Dans ce cas la vitesse de la transition ne dépend pas de la fréquence de la radiation résonnante appliquée. Elle est proportionnelle à la densité d'énergie de l'onde électromagnétique ($\sim \mathscr{E}_{0x}^2$) et indépendante de la position relative des niveaux d'énergie E_j et E_k, c'est-à-dire que la vitesse est la même pour la transition directe $j \to k$ et pour la transition inverse $k \to j$. Ceci découle du fait que la matrice de l'opérateur d'énergie d'interaction est hermitienne.

CHAPITRE 4

NOTIONS DE THÉORIE QUANTIQUE DE L'ÉMISSION D'ONDES ÉLECTROMAGNÉTIQUES

§ 4.1. Densité de types d'oscillations dans les cavités électromagnétiques. Formule de Planck

Densité de types d'oscillations dans une cavité résonnante. — Considérons un parallélépipède de grandes dimensions à parois métalliques (fig. 4.1, *a*). Choisissons la longueur des arêtes L_x, L_y et L_z

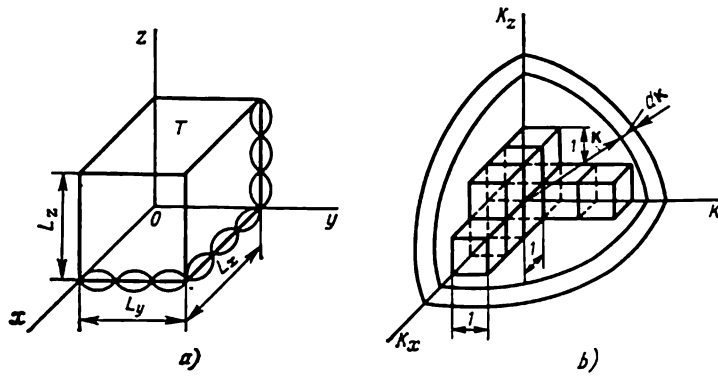


Fig. 4.1

de telle sorte qu'elle soit beaucoup plus grande que la longueur d'onde $\lambda = c/\nu$ du type d'oscillations du champ électromagnétique dans cette cavité, dont la fréquence est la plus basse. En vertu des lois qui régissent le spectre du corps noir, un champ électromagnétique (ondes électromagnétiques) peut être créé dans une telle « boîte » en chauffant par exemple ses parois à une température déterminée $T > 0$. La source de champ est dans ce cas constituée par les vibrations thermiques des atomes. En électrodynamique classique, les intensités du champ électrique $\overline{\mathscr{E}}$ (r, t) et magnétique $\overline{\mathscr{H}}$ (r, t) s'expriment d'après les équations de Maxwell par un *potentiel vecteur* A (r, t) :

$$\overline{\mathscr{E}} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \mathrm{A}}{\partial t}, \tag{4.1}$$

$$\overline{\mathscr{H}} = \mathrm{rot}\ \mathrm{A}. \tag{4.2}$$

Chacune des trois composantes cartésiennes (A_x, A_y, A_z) du potentiel vecteur du champ électromagnétique libre satisfait à l'équation d'onde

$$\nabla^2 A_x(\mathbf{r}, t) - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 A_x(\mathbf{r}, t)}{\partial t^2} = 0. \tag{4.3}$$

Quand L_x, L_y, $L_z \gg \lambda$, le champ électromagnétique produit à l'intérieur de la cavité par l'agitation thermique des atomes peut se présenter sous la forme de superposition de différents types d'ondes monochromatiques planes, c'est-à-dire par le développement du potentiel vecteur en série:

$$A_x(\mathbf{r}, t) = \sum_{n_x, n_y, n_z} A^{(x)}_{n_x, n_y, n_z}(t) \exp(i\mathbf{kr}), \tag{4.4}$$

où

$$A^{(x)}(t) = A_{n_x, n_y, n_z}(0) \exp(-i\omega t); \quad |\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda$$

est la valeur absolue du *vecteur d'onde*.

Les conditions de périodicité des ondes stationnaires le long des arêtes de la cavité

$$L_x = n_x \frac{\lambda}{2}, \quad L_y = n_y \frac{\lambda}{2}, \quad L_z = n_z \frac{\lambda}{2} \tag{4.5}$$

déterminent une combinaison de valeurs discrètes possibles des composantes cartésiennes du vecteur d'onde:

$$\mathrm{k}_x = \frac{\pi}{L_x} n_x, \quad \mathrm{k}_y = \frac{\pi}{L_y} n_y, \quad \mathrm{k}_z = \frac{\pi}{L_z} n_z, \tag{4.6}$$

où n_x, n_y, n_z sont des entiers positifs (1, 2, 3, . . ., ∞).

En introduisant la série (4.4) dans l'équation d'onde (4.3), on obtient une *relation* dite *de dispersion* qui lie la pulsation ω au vecteur d'onde:

$$\mathrm{k}_x^2 + \mathrm{k}_y^2 + \mathrm{k}_z^2 = \mathrm{k}^2 = \omega^2/c^2. \tag{4.7}$$

Comme il s'ensuit de (4.6), chaque *type d'oscillations* (*mode*) peut être lié à un élément de volume dans l'espace des vecteurs d'onde **k** (au volume de mode):

$$\Delta\mathrm{k} = \Delta\mathrm{k}_x \Delta\mathrm{k}_y \Delta\mathrm{k}_z = \Delta n_x \Delta n_y \Delta n_z \frac{\pi^3}{L_x L_y L_z}. \tag{4.8}$$

Pour $L_x = L_y = L_z = L$, en tenant compte de ce que les valeurs minimales $\Delta n_x = \Delta n_y = \Delta n_z = 1$, on peut déterminer le volume spécifique occupé par un seul mode dans l'espace **k**:

$$\left(\frac{\pi}{L}\right)^3 = \frac{\pi^3}{V_{\text{cav}}}, \tag{4.9}$$

où V_{cav} est le volume de la cavité.

Le nombre de modes pour lesquels les composantes du vecteur d'onde sont comprises dans l'intervalle $\Delta \mathbf{k}$ est égal à

$$\Delta n = \Delta n_x \Delta n_y \Delta n_z = \left(\frac{L}{\pi}\right)^3 \Delta \mathrm{k}_x \Delta \mathrm{k}_y \Delta \mathrm{k}_z. \tag{4.10}$$

Le système de points correspondant à chaque triplet de nombres positifs n_x, n_y, n_z (à chaque mode) forme un réseau cubique dans l'espace des impulsions (fig. 4.1, *b*). Pour de fortes valeurs de n_x, n_y, n_z (pour $\lambda \ll L$), le nombre de petits cubes sera si grand que le volume $\Delta \mathbf{k} = \Delta \mathrm{k}_x \Delta \mathrm{k}_y \Delta \mathrm{k}_z$ sera égal avec une précision suffisante à 1/8 de volume d'une sphère de rayon k:

$$\Delta \mathrm{k} = \frac{1}{8}\left(\frac{4}{3}\pi \mathrm{k}^3\right). \tag{4.11}$$

En divisant (4.11) par le volume d'un seul mode (4.9) et en tenant compte du fait qu'à chaque valeur de k_x, k_y, k_z correspondent deux orientations possibles du vecteur $\overline{\mathscr{E}}$ (vu que toute onde ayant une polarisation quelconque, circulaire ou elliptique, peut toujours être représentée par la superposition de deux ondes ayant des polarisations rectilignes orthogonales) [1], on obtient finalement pour le nombre total de modes dans l'intervalle de 0 à k l'expression suivante:

$$N_{\mathrm{k}} = \frac{\mathrm{k}^3 V_{\mathrm{cav}}}{3\pi^2} = \frac{\omega^3 V_{\mathrm{cav}}}{3\pi^2 c^3} = \frac{8\pi\nu^3 V_{\mathrm{cav}}}{3c^3}. \tag{4.12}$$

Puisque pour des valeurs élevées de n_x, n_y, n_z l'adjonction d'une unité à chacun de ces nombres fait varier très peu la pulsation ω, comme ceci résulte des expressions (4.6) et (4.7), on peut considérer que la pulsation ω intervenant dans (4.12) varie de façon quasi continue. Aussi, pour déterminer le nombre de types d'oscillations dans l'intervalle de ω à $\omega + d\omega$ (*densité de modes*), peut-on dériver l'expression (4.12) par rapport à la fréquence, ce qui donne

$$p(\omega) = \frac{1}{V_{\mathrm{cav}}} \frac{dN(\omega)}{d\omega} = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3}, \tag{4.13}$$

ou encore

$$p(\nu) = \frac{1}{V_{\mathrm{cav}}} = \frac{dN(\nu)}{d\nu} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3}. \tag{4.13a}$$

Cette formule coïncide avec l'expression pour la densité de types de vibrations acoustiques dans une cavité qui a été obtenue pour la première fois par Rayleigh.

---

[1] Ainsi, on entend par *type d'oscillations* (*mode*) donné une onde de pulsation ω, de direction de propagation $\mathbf{k}$ et de polarisation $\mathbf{e}_\alpha$ déterminées, $\mathbf{e}_\alpha$ étant le vecteur de polarisation unitaire, α l'indice ne pouvant prendre que l'une de deux valeurs ($\alpha = 1, 2$). Le nombre de photons contenus dans un mode donné est désigné par $n_{\mathbf{k}\alpha}$.

Formule de Planck. — La densité d'énergie du rayonnement électromagnétique dans une cavité peut se déterminer en multipliant la densité de modes par l'énergie moyenne $\langle E_\omega \rangle (T)$ du champ d'un seul mode:

$$\rho(\omega) = p(\omega) \langle E_\omega \rangle (T). \tag{4.14}$$

Si l'on admet, comme on le fait en physique classique, que $\langle E_\omega \rangle (T) = kT$, on obtient pour le rayonnement du corps noir la *formule de Rayleigh-Jeans*:

$$\rho(\omega) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} kT, \tag{4.14a}$$

qui conduit à une contradiction avec l'expérience connue sous le nom de « *divergence ultraviolette* »: à toute température $T > 0$, $\rho(\omega) \to \infty$ si ω croît indéfiniment (courbe *1* de la fig. 4.2).

Cette contradiction entre la théorie et l'expérience a été levée par l'hypothèse de la discontinuité de l'énergie des oscillateurs (Planck, 1900). D'après l'hypothèse de Planck l'énergie d'un oscillateur élémentaire ne peut prendre que des valeurs discontinues $\varepsilon_n = n\hbar\omega = n\varepsilon_0$, où $\hbar$ est la constante de Planck; $\varepsilon_0 = \hbar\omega$ l'énergie minimale de l'oscillateur; $n = 0, 1, 2, 3, \ldots$ L'énergie moyenne contenue dans chaque mode peut être calculée en divisant la somme des énergies de tous les oscillateurs élémentaires participant au type d'oscillations donné par le nombre total d'oscillateurs dans le mode:

$$\langle E_\omega \rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} N_n \varepsilon_n}{\sum_{n=0}^{\infty} N_n}. \tag{4.15}$$

Suivant la distribution de Boltzmann en équilibre thermodynamique (v. § 5.1), le nombre d'oscillateurs d'énergie $\varepsilon_n = n\varepsilon_0$ est égal à

$$N_n(T) = N_0 \exp(-n\varepsilon_0/kT), \tag{4.16}$$

où N_0 est le nombre total d'oscillateurs dans l'état fondamental (non excité), c'est-à-dire pour $n = 0$.

En portant (4.16) dans (4.15) et en notant $x = \exp(-\varepsilon_0/kT)$, on obtient

$$\langle E_\omega \rangle = \varepsilon_0 x \frac{1 + 2x + 3x^2 + \ldots}{1 + x + x^2 + x^3 + \ldots} = \varepsilon_0 x \frac{1/(1-x)^2}{1/(1-x)} = \frac{\varepsilon_0 x}{1-x} = \frac{\varepsilon_0}{x^{-1} - 1}.$$

Ainsi, l'énergie moyenne d'un mode a pour expression

$$\langle E_\omega \rangle = \frac{\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/kT) - 1}. \tag{4.17}$$

Dans le cas des fréquences très basses ou des températures très élevées ($\hbar\omega \ll kT$), en développant l'exponentielle figurant au dénominateur de (4.17) en série suivant les puissances de la petite quanti-

té ($\hbar\omega/kT$) et en ne gardant que les deux premiers termes de ce développement, on obtient $\exp(\hbar\omega/kT) \approx 1 + \hbar\omega/kT$. A cette condition la formule (4.17) donne le résultat classique: $\langle E_\omega \rangle (T) \approx kT$. Dans l'autre cas limite ($\hbar\omega \gg kT$), en négligeant au dénominateur de (4.17) l'unité par rapport à l'exponentielle, on obtient

$$\langle E_\omega \rangle = \hbar\omega \exp(-\hbar\omega/kT). \tag{4.18}$$

Si l'on introduit (4.18) dans (4.14), on obtient la *formule de Wien* qui est en bon accord avec la courbe expérimentale aux fré-

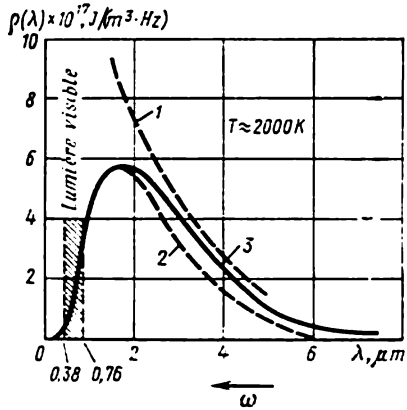


Fig. 4.2

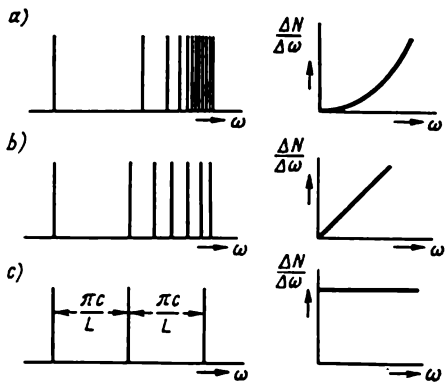


Fig. 4.3

quences élevées (petites longueurs d'onde λ) mais en contradiction avec l'expérience dans le domaine d'« ondes longues » du spectre (courbe *2* de la fig. 4.2). Dans le cas général, c'est-à-dire dans toute l'étendue du spectre d'oscillations électromagnétiques et à toutes les températures, la densité de l'énergie dans le spectre du rayonnement du corps noir (courbe *3* de la fig. 4.2) obéit à la formule de Planck

$$\rho(\omega) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{\exp(\hbar\omega/kT) - 1} \tag{4.19}$$

ou

$$\rho(\nu) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{\exp(h\nu/kT) - 1}, \tag{4.19a}$$

que l'on obtient en portant (4.17) dans (4.14). En SI, la densité d'énergie s'exprime par J/(m³·Hz).

La densité d'énergie du rayonnement peut également se caractériser par le nombre moyen de quanta que comporte un type d'oscillations donné:

$$\langle n_\omega \rangle = \frac{\langle E_\omega \rangle}{\hbar\omega} = [\exp(\hbar\omega/kT) - 1]^{-1}. \tag{4.20}$$

Le nombre $\langle n_\omega \rangle$ s'appelle *facteur d'excitation du champ de rayonnement* à une fréquence donnée [1]. Compte tenu de (4.20), la formule donnant la densité d'énergie du rayonnement (4.14) peut s'écrire sous la forme

$$\rho(\omega) = p(\omega) \langle n_\omega \rangle \hbar\omega. \tag{4.21}$$

Autrement dit, la densité d'énergie du rayonnement électromagnétique dans une cavité résonnante est égale au produit du nombre de modes $p(\omega)$ contenus dans l'unité de volume et l'intervalle unité de fréquence par le nombre moyen de quanta dans le mode $\langle n_\omega \rangle$ et par l'énergie d'un quantum $\hbar\omega$.

Densité de types d'oscillations dans des résonateurs bidimensionnel et unidimensionnel. — Dans un résonateur à cavité, $p(\omega)$ est une fonction quadratique de la fréquence (fig. 4.3, *a*). Lorsque la fréquence ω s'élève, le spectre se condense, si bien qu'aux fréquences très élevées les modes distinctes se recouvrent (par suite de l'élargissement des raies $\Delta\omega_{1/2} \sim \omega^{1/2}$ dû aux pertes par effet Joule dans les parois du résonateur lorsque ω s'élève). Pour un résonateur à deux dimensions on a

$$\frac{\Delta N}{\Delta\omega} = \frac{S\omega}{\pi c^2} \tag{4.22}$$

où S est l'aire de la région bidimensionnelle.

Dans ces conditions, la condensation du spectre avec l'augmentation de la fréquence suit une loi linéaire (fig. 4.3, *b*). Pour un résonateur à une dimension de longueur L, la condition de résonance se présente sous la forme la plus simple :

$$L = q\frac{\lambda}{2} = \frac{\pi c}{\omega} q, \tag{4.23}$$

où $q = 1, 2, 3, \ldots$

On en tire pour l'écart en fréquence entre les modes

$$\Delta\omega_{q,\,q+1} = \frac{\pi c}{L} \Delta q_{\min} = \frac{\pi c}{L} \tag{4.24}$$

puisque $\Delta q_{\min} = 1$. Dans ce cas la densité de modes par intervalle unité est indépendante de la fréquence (fig. 4.3, *c*) :

$$\frac{\Delta N}{\Delta\omega} = \frac{2L}{\pi c} \tag{4.25}$$

C'est une particularité très importante du résonateur linéaire, qui permet de l'utiliser jusqu'en fréquences très élevées comme emmagasineur à haute surtension de l'énergie du champ électromagnétique sur des modes sélectionnés (appelés *modes longitudinaux*) dans le circuit de rétroaction des *lasers*.

---

[1] Si l'on écrit tous les indices qui caractérisent un mode donné, c'est-à-dire $\langle n_{\omega \mathbf{k} \alpha} \rangle$ ou $\langle n_{\mathbf{k}\alpha} \rangle$, cette quantité déterminera le nombre moyen de quanta dans un mode déterminé de ω, $\mathbf{k}$ et $\mathbf{e}_\alpha$ donnés.

§ 4.2. Onde électromagnétique plane considérée comme un oscillateur harmonique virtuel. Théorie quantique (photonique) de la lumière

L'hypothèse de la discontinuité de l'énergie des oscillateurs électromagnétiques émise par Planck a conduit Einstein à cette conclusion que non seulement le rayonnement est émis ou absorbé par des quantités discontinues d'énergies appelées *quanta* $\hbar\omega$, mais qu'il se propage dans l'espace sous forme de grains d'énergie appelés *photons* (Einstein, 1905). La *théorie quantique* ou *photonique de la lumière* doit être considérée comme un retour dialectique à la théorie corpusculaire de Newton.

Un passage naturel de l'image classique du champ sous forme d'onde à l'image quantique est constitué par la représentation de l'onde monochromatique donnée par un *oscillateur quantique harmonique* (en abrégé OQH) virtuel dont le degré d'excitation caractérise le nombre moyen de photons par mode.

Considérons une des ondes stationnaires dans le résonateur. Supposons que la polarisation de cette onde est telle que le vecteur **A** oscille le long de l'axe x, alors que le vecteur d'onde **k** est orienté suivant l'axe z (onde directe) ou dans le sens opposé (onde inverse):

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{n}_x A_x(t) \cos(\mathbf{k}_z z + \varphi) + \mathbf{n}_y \cdot 0 + \mathbf{n}_z \cdot 0, \qquad (4.26)$$

où $\mathbf{n}_x$, $\mathbf{n}_y$, $\mathbf{n}_z$ sont les vecteurs unitaires orientés suivant les axes de coordonnées cartésiens; $k = \omega/c$ le nombre d'onde; φ la phase.

Cherchons, suivant les équations (4.1) et (4.2), les composantes électrique $\overline{\mathscr{E}}$ et magnétique $\overline{\mathscr{H}}$ du potentiel vecteur:

$$\overline{\mathscr{E}}_x = -\frac{\mathbf{n}_x}{c} \dot{A}_x(t) \cos(\mathbf{k}_z z + \varphi), \qquad (4.27)$$

$$\overline{\mathscr{H}}_y = \mathbf{n}_y \mathbf{k}_z \dot{A}_x(t) \sin(\mathbf{k}_z z + \varphi). \qquad (4.28)$$

L'énergie totale du champ électromagnétique de ce mode est donnée par l'intégrale sur le volume de mode V_{mode}:

$$E_\omega = \int\limits_{V_{\text{mode}}} \frac{\mathscr{E}_x^2 + \mathscr{H}_y^2}{8\pi} dV = \frac{V_{\text{mode}}}{8\pi c^2} (\dot{A}_x^2 + \omega^2 A_x^2). \qquad (4.29)$$

Cette expression est tout à fait identique à la formule donnant l'énergie d'un oscillateur harmonique

$$E = (m/2)(\dot{q}^2 + \omega^2 q^2) \qquad (4.30)$$

si l'on pose $q = A_x$ et

$$m_{\text{em}} = V_{\text{mode}}/4\pi c^2. \qquad (4.31)$$

Il est évident que tout type d'oscillations dans le résonateur peut être considéré comme un oscillateur harmonique virtuel dont l'énergie est donnée par une expression du type (4.30). Puis, en faisant

usage des méthodes habituelles de la mécanique quantique, il faut imposer à ces oscillateurs les conditions quantiques.

Comme il a été montré au § 3.10, les valeurs propres de l'énergie d'un oscillateur harmonique linéaire (OHL) ont pour expressions

$$E_n = \hbar\omega\ (n + 1/2), \tag{4.32}$$

où $n = 1, 2, 3, \ldots$

Dans le cas d'un oscillateur électromagnétique virtuel, on doit entendre par n le nombre moyen de photons $\langle n_{\mathbf{k}\alpha} \rangle$ dans un mode donné. A la température de zéro absolue des parois du résonateur ($T = 0$ K), lorsque d'après l'expression (4.20) $\langle n_{\mathbf{k}\alpha} \rangle = 0$, l'énergie de chaque mode n'est pas nulle. La quantité $E_0 = \hbar\omega/2$ s'appelle *énergie de point zéro*. La sommation de $E_0\ (\omega)$ sur tout le nombre infiniment grand de modes donne un résultat divergent $\left(\sum\limits_{\mathbf{k}\alpha} E_{0\mathbf{k}\alpha}\ (\omega) \to \infty\right)$. C'est la manifestation d'une des difficultés fondamentales de l'électrodynamique quantique qui tient à ce que sa clôture logique n'est pas complète. C'est pourquoi, lorsqu'on examine les valeurs propres de l'énergie totale du champ dans un résonateur, on tourne cette difficulté en omettant tout simplement l'énergie de point zéro vu que dans la majorité écrasante des expériences ce n'est pas l'énergie totale E_Σ elle-même du champ électromagnétique qui est mesurée mais seulement l'énergie d'excitation du champ par rapport aux oscillations zéro :

$$E = E_\Sigma - E_0 = \sum_{\mathbf{k}\alpha} n_{\mathbf{k}\alpha}\hbar\omega. \tag{4.33}$$

En plus de l'énergie $\varepsilon = \hbar\omega$, chaque photon se caractérise par l'impulsion $\mathbf{p}_{\text{phot}} = \hbar\mathbf{k}$ qui détermine la direction de sa propagation et la quantité de mouvement $|\mathbf{p}_{\text{phot}}| = 2\pi\hbar/\lambda = \hbar\omega/c$ ainsi que par le moment cinétique propre, c'est-à-dire par le spin $\mathbf{p}_s$ (propriété interne du photon, qui remplace la notion classique de polarisation de l'onde). Le rôle de la fonction d'onde du photon est joué par le vecteur $\mathbf{A}\ (\mathbf{r}, t)$ astreint à la condition d'être transversal et équivalent à un *spineur* du deuxième rang. La fonction d'onde d'une particule de spin s étant, d'après le paragraphe 3.13, l'ensemble des $(2s + 1)$ composantes (c'est-à-dire un spineur symétrique de rang $2s$), on doit attribuer au photon un spin égal à l'unité (en unités $\hbar$). Pourtant on ne perdra pas de vue que le spin du photon ne peut pas être considéré comme un moment propre d'une particule au repos car pour des photons se propageant avec la vitesse de la lumière les états de repos n'existent pas. La projection du spin du photon sur la direction de son impulsion s'appelle *hélicité*.

L'impulsion d'un photon est en principe impossible à mesurer d'une manière aussi rapide et précise que l'on voudrait. En effet, à partir de la relation d'incertitude

$$\Delta E \Delta t \sim \hbar \tag{4.34}$$

et compte tenu de l'égalité $\Delta E = (\partial E/\partial p_{\text{phot}})\, \Delta p_{\text{phot}} = v \Delta p_{\text{phot}}$ on obtient pour un photon ($v = c$)

$$\Delta p_{\text{phot}} \Delta t \sim \hbar/c. \tag{4.35}$$

Quand $\Delta p_{\text{phot}} \to 0$, la durée de la mesure doit être infiniment grande. C'est pourquoi la valeur finie de la vitesse de la lumière ne permet pas de décrire le photon à l'aide d'une fonction d'onde dépendant des impulsions. A partir de la fonction d'onde du photon il est impossible de déterminer l'amplitude de la probabilité de sa localisation dans l'espace comme ceci se fait généralement en mécanique quantique non relativiste. L'incertitude minimale sur la coordonnée du photon est toujours égale à

$$\Delta q \sim \hbar/\Delta p_{\text{phot}} = \hbar/m_{\text{phot}} c. \tag{4.36}$$

On ne peut donc parler des coordonnées du photon que dans le cas classique limite de l'optique géométrique lorsque la longueur d'onde $\lambda_{\text{lum}} \sim 1/\text{k} \sim \Delta q$ est petite par rapport à d'autres dimensions caractéristiques. A la limite quantique lorsque λ_{lum} ne peut plus être considérée comme petite devant les inhomogénéités caractéristiques du champ de potentiel, la notion elle-même de coordonnée du photon perd son sens physique. Comme l'impulsion $\mathbf{p}_{\text{phot}}$ et la coordonnée q du photon sont impossibles à mesurer avec précision, ces quantités ne peuvent pas être utilisées comme variables dynamiques dont dépend la fonction d'onde de la particule.

Dans la théorie quantique du champ électromagnétique, ce sont les nombres de photons $n_{\mathbf{k}\alpha}$ dans un mode donné ou les *nombres d'occupation des états* qui font office de variables indépendantes. En agissant sur les fonctions des nombres d'occupation, les opérateurs de « création » $\hat{a}^+_{\mathbf{k}\alpha}$ ou d'« annihilation » $\hat{a}^-_{\mathbf{k}\alpha}$ conduisent respectivement à une augmentation ou à une diminution de ces nombres d'une unité. Ainsi, seules les transitions suivantes sont possibles: $n_{\mathbf{k}\alpha} \to n_{\mathbf{k}\alpha} + 1$ ou $n_{\mathbf{k}\alpha} \to n_{\mathbf{k}\alpha} - 1$. Dans le premier cas les éléments matriciels de l'opérateur $\hat{a}^+_{\mathbf{k}\alpha}$ sont différents de zéro et dans le second cas ceux de l'opérateur $\hat{a}^-_{\mathbf{k}\alpha}$. Ces opérations mathématiques sont caractéristiques de la *méthode* dite *de seconde quantification*[1] appliquée dans le cas des systèmes contenant un grand nombre de particules identiques. Dans de tels systèmes, on ne peut déterminer que les distributions de probabilités de différentes valeurs des nombres d'occupation, alors que le système lui-même se décrit à l'aide d'une fonction d'onde « dans l'espace des nombres d'occupation »: $\Phi(n_1, n_2, \ldots, t)$. Le carré du module $|\Phi|^2$ caractérise la probabilité de différents nombres d'occupation des modes $n_1, n_2, \ldots$

---

[1] Cette quantification est dite seconde parce que par quantification première on entend la représentation des ondes électromagnétiques planes sous forme des oscillateurs quantiques virtuels.

§ 4.3. Coefficients d'Einstein d'émission spontanée et d'émission stimulée de la lumière

Envisageons un système quantique à deux niveaux (fig. 4.4, *a*) occupant dans le vide un certain volume protégé contre l'action d'un champ électromagnétique. Pour abréger nous appellerons un tel système microscopique *système* μ en entendant par là tout système quantique (noyau, atome, molécule [1]). Si le volume dans lequel est placé un système μ est suffisamment grand et le nombre de systèmes μ identiques qu'il renferme est tel que les collisions entre les systèmes et sur les parois peuvent être négligées, la seule action subie par le système μ est celle de la part des oscillations zéro du champ électromagnétique. Si, à l'instant initial $t = 0$, le système μ se trouvait dans un état excité *2* d'énergie E_2, il peut, à l'instant suivant, en tendant vers un minimum d'énergie, passer sous l'action des oscillations zéro à l'état *1*, en émettant un quantum de lumière d'énergie $\hbar\omega_{21} = E_2 - E_1$. Le phénomène d'émission d'un photon par un système μ qui passe d'un état à un autre par suite de l'interaction avec les oscillations zéro du champ électromagnétique est appelé *émission spontanée de la lumière*.

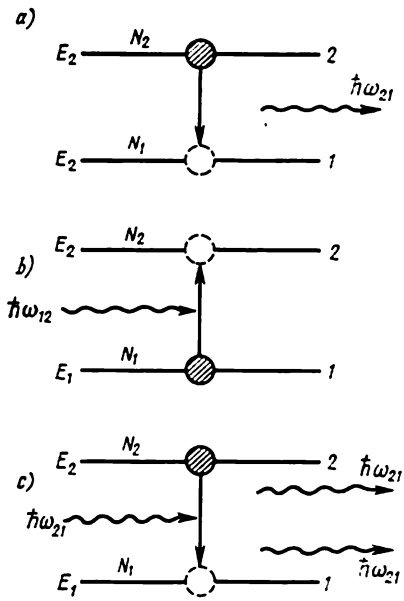


Fig. 4.4

Les processus spontanés ont un caractère aléatoire parce qu'ils sont dus aux fluctuations du champ. On peut donc les étudier statistiquement en examinant le comportement d'un ensemble de systèmes μ, c'est-à-dire d'un certain système macroscopique constitué d'un grand nombre ($N_\mu \gg 1$) de systèmes μ identiques sans interaction (ou en interaction faible). Pour plus de simplicité un tel système macroscopique sera appelé système M. Bien que du fait du caractère de fluctuations des oscillations zéro du champ il soit impossible de dire ce que deviendra un système μ donné au bout d'un laps de temps dt compris dans l'intervalle de t à $t + dt$, on peut néanmoins introduire pour tout le système M la notion de probabilité de tran-

---

[1] Un système quantique à deux niveaux est une abstraction, car en pratique il ne se rencontre pas. Des objets quantiques réels (noyaux, atomes, molécules) sont des systèmes à plusieurs niveaux. Pourtant le modèle à deux niveaux s'avère bien commode pour l'étude de l'interaction par résonance entre la matière et le rayonnement parce qu'il décrit bien le caractère des processus.

sition A_{21} par unité de temps d'un des systèmes μ de l'état *2* à l'état *1* (transition $2 \rightarrow 1$):

$$dZ_{21} = A_{21}N_2(t)\,dt, \tag{4.37}$$

où dZ_{21} est le nombre de transitions $2 \rightarrow 1$ dans tout le système M pendant le temps dt; $N_2(t)$ le nombre de systèmes μ se trouvant à l'instant t dans l'état *2* (N_2 est appelé *population du niveau supérieur*).

La quantité A_{21} qui ne dépend pas du temps et a les dimensions s^{-1} est appelée *coefficient intégral d'Einstein d'émission spontanée* (Einstein, 1916). Il est évident que $dZ_{21} = -dN_{21}$, si bien que l'équation (4.37) peut s'écrire sous la forme

$$-dN_2 = A_{21}N_2(t)\,dt. \tag{4.38}$$

En intégrant cette équation et en déterminant la constante d'intégration à partir de la condition initiale ($N_2(t = 0) = N_{20}$), on obtient

$$N_2(t) = N_{20}\exp(-A_{21}t). \tag{4.39}$$

Cette expression traduit la loi de décroissance de la population du niveau supérieur (excité) lors des transitions spontanées que ces dernières se produisent entre les niveaux d'énergie d'un noyau atomique (dans ce cas le coefficient A_{21} a le sens de constante de désintégration radioactive), d'un atome ou d'une molécule.

L'intensité de l'émission spontanée I_{sp} (puissance de rayonnement) est égale à l'énergie émise par tout le système M par unité de temps au cours des transitions qui se produisent sous l'effet des oscillations zéro du champ:

$$I_{sp}(t) = -\frac{dE}{dt} = -\frac{\hbar\omega_{21}\,dZ_{21}}{dt} = A_{21}N_{20}\hbar\omega_{21}\exp(-A_{21}t). \tag{4.40}$$

En notant $A_{21}N_{20}\hbar\omega_{21} = I_{sp}(0)$ ($I_{sp}(0)$ étant la puissance de l'émission spontanée à l'instant $t = 0$), on peut récrire l'expression (4.40) sous la forme

$$I_{sp}(t) = I_{sp}(0)\exp(-A_{21}t). \tag{4.41}$$

On voit que la puissance instantanée de l'émission spontanée est proportionnelle au nombre de particules N_{20} se trouvant primitivement dans un état excité, à la différence d'énergie $E_2 - E_1$ et au nombre de transitions par unité de temps A_{21} (à la vitesse des transitions). Avec le temps, la puissance instantanée du rayonnement décroît suivant une loi exponentielle (si toute l'énergie émise par le système M quitte ce système, c'est-à-dire si les quanta $\hbar\omega_{21}$ ne subissent pas d'auto-absorption à l'intérieur du système).

La durée de vie d'un système μ concret dans l'état supérieur ne peut pas être déterminée de façon précise parce qu'il s'agit des transitions dues à un champ fluctuant: un système μ peut émettre un photon à un instant t donné, mais peut également rester dans

l'état *2* pendant un temps infiniment long. Pourtant, en calculant une moyenne de cette durée pour l'ensemble des systèmes μ, on peut trouver la *durée de vie moyenne* $\bar{\tau}_{21}$ *du système* μ par rapport à la transition spontanée $2 \rightarrow 1$. La durée de vie globale de tous les systèmes μ constituant l'ensemble donné a pour valeur

$$\tau_{\Sigma} = \int_0^{\infty} t A_{21} N_2(t)\, dt. \tag{4.42}$$

En introduisant dans (4.42) la valeur de $N_2(t)$ tirée de (4.39), on obtient

$$\bar{\tau}_{21} = \frac{\tau_{\Sigma}}{N_{20}} = \frac{A_{21}}{N_{20}} \int_0^{t} t N_{20} e^{-A_{21} t}\, dt = \frac{1}{A_{21}}. \tag{4.43}$$

Ainsi la durée de vie $\bar{\tau}_{21}$ est l'inverse de la vitesse des transitions spontanées. Compte tenu de (4.43), l'expression (4.41) de la puissance instantanée peut être mise sous la forme

$$I_{sp}(t) = I_{sp}(0) \exp(-t/\bar{\tau}_{21}). \tag{4.44}$$

La quantité A_{21} (ou $\bar{\tau}_{21}$) est une caractéristique quantique d'un système μ concret. Elle varie de façon substantielle d'un système μ à un autre ainsi que d'une transition à une autre entre les niveaux d'énergie d'un même système μ. La valeur de A_{21} dépend des carrés des éléments matriciels $|d_{21}|^2$ des transitions dipolaires (électriques ou magnétiques) du système μ et des cubes de la fréquence de la transition. L'électrodynamique quantique permet de calculer la valeur de A_{21}. Sans effectuer ici des calculs assez fastidieux, indiquons la formule définitive

$$A_{21} = \frac{4\, |d_{21}|^2\, \omega_{21}^3}{3\hbar c^3}, \tag{4.45}$$

ou encore

$$A_{21} = \frac{64\pi^4\, |d_{21}|^2}{3h\lambda_{21}^3} \approx 10^{30} \frac{|d_{21}|^2}{\lambda_{21}^3}. \tag{4.46}$$

Pour $\lambda_{21} \approx 0{,}5\,\mu m$ (lumière visible) et $d_{21} \approx 1$ D (1 D (Debye) = $= 10^{-8}$ unités CGS), $A_{21} \approx 10^7\ s^{-1}$, c'est-à-dire que $\bar{\tau}_{21} \approx 10^{-7}$ s. Les résultats du calcul sont en bon accord avec l'expérience.

Ainsi, dans le domaine optique du spectre, la durée de vie moyenne d'un système dans un état excité pour des transitions spontanées permises par les règles de sélection (v. § 3.14) n'excède pas 10^{-7} à 10^{-8} s. Si les transitions sont interdites à l'approximation dipolaire ($|d_{21}| = 0$), la durée de vie accuse une brusque croissance (état métastable).

La valeur finie de la durée de vie $\bar{\tau}_{21}$ du système dans l'état excité conduit en vertu de la relation d'incertitude à un élargissement naturel de tous les états excités d'une quantité de l'ordre de $\Delta E_2 \sim$

$\sim \hbar/\overline{\tau}_{21}$ (ou $\Delta\omega_2 \sim \overline{\tau}_{21}^{-1}$). Cet élargissement est appelé *élargissement naturel d'un niveau*. Si le niveau inférieur est fondamental ($\overline{\tau} = \infty$), $\Delta E_1 = 0$. L'élargissement naturel des niveaux conduit à un *élargissement naturel* $\Delta\omega_{nat}$ *des raies spectrales*. Si les systèmes μ s'entrechoquent, la durée de vie du système dans l'état excité devient inférieure à la durée de vie naturelle, ce qui provoque un élargissement supplémentaire dit *élargissement collisionnel* $\Delta\omega_{col}$. La valeur de $\Delta\omega_{col} \to 0$ si la pression p du gaz constitué par les systèmes μ tend vers zéro.

Il existe encore un mécanisme qui conduit à l'élargissement des raies spectrales, c'est l'élargissement dû à la dispersion des vitesses des différents systèmes μ. Cette dispersion provoque une dispersion des fréquences émises par l'ensemble des systèmes μ, car en vertu de l'effet Doppler

$$\omega_{21} = \omega_{21}(0)\left(1 \pm \frac{v_\mu}{c}\cos\vartheta\right), \tag{4.47}$$

où $\omega_{21}(0)$ est la fréquence d'émission d'un système μ au repos; v_μ la vitesse du système μ; ϑ l'angle d'observation (angle formé entre le vecteur $\mathbf{v}_\mu$ et la direction d'observation).

L'élargissement par effet Doppler disparaît si l'on a affaire à un rayonnement de vecteur d'onde $\mathbf{k} \perp \mathbf{v}_\mu$, car dans ce cas $\cos\vartheta = 0$.

La quantité A_{21} permet de calculer la puissance de rayonnement d'un système μ distinct:

$$I_{21} = \frac{4}{3}\frac{|d_{21}|^2\omega_{21}^4}{c^3}. \tag{4.48}$$

Il est intéressant de noter que cette formule finale ne fait pas intervenir la constante de Planck $\hbar$ et qu'elle ne diffère de la formule correspondante de l'électrodynamique classique que par le facteur 4. Cette circonstance est une conséquence du *principe de correspondance* général suivant lequel à la limite classique les carrés des éléments matriciels des oscillations harmoniques se transforment suivant la règle

$$|d_{21}|^2 \to \frac{1}{2}\overline{d_{21}^2(t)} \to \frac{1}{4}d_0^2, \tag{4.49}$$

où d_0 est l'amplitude du moment électrique dipolaire [1].

---

[1] En effet, de par la définition même du carré de la valeur moyenne d'une grandeur physique quelconque et compte tenu de la condition de normalisation de la fonction d'onde (3.40) (v. § 3.3), on a en passant à la limite classique

$$|d_{21}|^2 = \left|\int_V \psi_1^* \hat{d}_{21}\psi_2\, d^3r\right|^2 = \frac{1}{2}\overline{d^2(t)} \left|\int_V \psi_1^*\psi_2\, dr^3\right|^2 = \frac{1}{2}\overline{d^2(t)}.$$

Si le moment du dipôle varie suivant une loi harmonique ($d(t) = d_0\cos\omega_{21}t$), on obtient, compte tenu de ce que $\overline{\cos^2\omega_{21}t} = 1/2$, la formule classique $\overline{I}_{sp} = d_0^2\omega^4/3c^3$ pour l'intensité moyenne de l'émission spontanée du dipôle.

Etant régi par les lois statistiques, l'émission spontanée a un caractère de bruits. En langage classique, cette émission est incohérente, c'est-à-dire qu'entre les phases des ondes émises par les différents systèmes μ il n'existe pas de relation déterminée.

Examinons maintenant les processus qui se déroulent dans l'ensemble des systèmes μ sous l'effet d'un champ électromagnétique extérieur résonnant. Supposons que le système μ reçoit des photons dont l'énergie $\hbar\omega_{21} = E_2 - E_1$ est exactement égale à la différence d'énergie entre les niveaux de ce système μ (fig. 4.4, *b*). La probabilité de passage de l'état *1* à l'état *2* (transition $1 \rightarrow 2$) pendant un intervalle de temps dt avec émission d'un photon $\hbar\omega_{21}$ est proportionnelle au nombre de photons (densité d'énergie du champ $\rho_\omega\, d\omega$) et au nombre $N_1(t)$ de systèmes μ se trouvant à l'instant t dans l'état inférieur:

$$dZ_{12} = B_{12}\rho_\omega N_1(t)\, dt, \tag{4.50}$$

où B_{12} est le *coefficient d'Einstein d'absorption.*

La probabilité d'absorption d'un quantum par le système μ par unité de temps a pour valeur

$$W_{\text{abs}} = W_{12} = \frac{dZ_{12}}{N_1(t)\, dt} = B_{12}\rho_\omega. \tag{4.51}$$

Le processus inverse de l'absorption est l'*émission stimulée* (*induite*) *de la lumière.* L'hypothèse qu'un tel phénomène existe dans la nature a été émise pour la première fois par Einstein (1916). Au cours de ce phénomène, le système μ se trouvant dans l'état *2* émet un photon secondaire $\hbar\omega_{21}$ identique au photon primaire qui a provoqué cette transition (fig. 4.4, *c*). En plus de la loi de conservation de l'énergie les transitions stimulées sont régies par la loi de conservation de l'impulsion du photon (l'impulsion $\mathbf{p}_{\text{phot}\,2}$ du photon secondaire est égale en grandeur et en signe à l'impulsion $\mathbf{p}_{\text{phot}1}$ du photon primaire) et par la loi de conservation du spin (le spin du photon secondaire est égal à celui du photon primaire). Ceci signifie que lors des transitions stimulées non seulement la fréquence ω_{21} reste rigoureusement constante mais se conservent également inchangées la direction de propagation et la polarisation de l'onde électromagnétique.

Le nombre de transitions stimulées $2 \rightarrow 1$ effectuées pendant le temps dt a pour expression

$$dZ_{21} = B_{21}\rho_\omega N_2(t)\, dt, \tag{4.52}$$

où B_{21} est le *coefficient d'Einstein d'émission stimulée.*

La probabilité d'émission, par unité de temps, d'un quantum par un système μ s'écrit

$$W_{\text{ind}} = W_{21} = \frac{dZ_{21}}{N_2(t)\, dt} = B_{21}\rho_\omega. \tag{4.53}$$

Les coefficients B_{12} et B_{21} peuvent se calculer en mécanique quantique à l'aide de la théorie des perturbations (v. § 3.15) ou se déterminer à partir de l'expression du coefficient A_{21} si l'on connaît la relation entre les coefficients A_{21} et B_{21}. Comme il résulte de l'expression (3.414), la probabilité de transitions stimulées est proportionnelle à la densité de l'énergie du rayonnement tombant sur un système μ, au temps d'action du rayonnement et au carré de l'élément matriciel du moment dipolaire de la transition mais, à la différence de A_{21}, elle est indépendante de la fréquence de la transition.

§ 4.4. Etablissement par Einstein de la formule de Planck

Si un ensemble des systèmes μ est placé à l'intérieur d'un thermostat dont les parois sont portées à une température T, un équilibre thermodynamique doit s'établir entre le système M et le thermostat. En plus du système M le thermostat sera le siège d'un rayonnement thermique émis par ses parois.

Einstein a admis comme un postulat que le rayonnement émis et absorbé par un système M doit être « noir », c'est-à-dire obéir à la formule de Planck, parce que l'ensemble des systèmes μ est en équilibre avec le milieu ambiant. Selon le principe de réversibilité microscopique ou la *loi de l'équilibre en détail*, le nombre des transitions directes, quelles qu'elles soient, doit être égal au nombre des transitions inverses:

$$dZ_{21} = dZ_{12}. \tag{4.54}$$

Par conséquent,

$$(A_{21} + B_{21}\rho_\omega)\, N_2\,(t)\, dt = B_{12}\rho_\omega N_1\,(t)\, dt, \tag{4.55}$$

d'où

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{B_{12}\rho_\omega}{A_{21}+B_{21}\rho_\omega}. \tag{4.56}$$

Comme cet équilibre a un caractère statistique, c'est-à-dire résulte de la symétrie des processus de fluctuations dans un système en équilibre par rapport au changement du signe du temps, la relation $N_2\,(t)/N_1\,(t)$ peut s'exprimer également à l'aide de la distribution de Boltzmann (v. § 5.1):

$$\frac{N_2\,(t)}{N_1\,(t)} = \frac{g_2}{g_1}\exp\left(-\frac{E_2-E_1}{kT}\right), \tag{4.57}$$

où g_1 et g_2 sont les poids statistiques respectivement des premier et deuxième états qui caractérisent le degré de dégénérescence d'un niveau donné [1].

---

[1] Dans le cas où la dégénérescence est levée, par exemple en présence d'un champ magnétique, le niveau se décompose en $g = 2j + 1$ sous-niveaux, j étant le nombre quantique interne (v. chap. 6).

En égalant entre elles les expressions (4.56) et (4.57), on obtient

$$\frac{B_{12}\rho_\omega}{A_{21}+B_{21}\rho_\omega}=\frac{g_2}{g_1}\exp\left(-\frac{E_2-E_1}{kT}\right). \tag{4.58}$$

D'où

$$\rho_\omega=\frac{g_2A_{21}}{B_{12}g_1\exp\left[(E_2-E_1)/kT\right]-B_{21}g_2}. \tag{4.59}$$

C'est la formule de la distribution de l'énergie dans le spectre rayonné par un corps parfaitement noir. La formule (4.59) permet de trouver la relation entre les coefficients A_{21}, B_{12} et B_{21}.

Lorsque la température $T\to\infty$, la densité de rayonnement ρ_ω doit elle aussi croître indéfiniment, ce qui n'est possible que si le dénominateur de l'expression (4.59) est nul :

$$g_1B_{12}=g_2B_{21}. \tag{4.60}$$

Il en résulte que

$$B_{12}=(g_2/g_1)\,B_{21}. \tag{4.61}$$

Pour des niveaux non dégénérés,

$$B_{12}=B_{21}, \tag{4.62}$$

c'est-à-dire que les coefficients d'Einstein d'absorption et d'émission stimulée sont soit égaux, soit diffèrent par le rapport des poids statistiques.

En introduisant (4.61) dans (4.59), on obtient

$$\rho_\omega=\frac{g_2A_{21}}{g_1B_{12}}\frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}-1}. \tag{4.63}$$

Pour $\hbar\omega\ll kT$, en développant l'exponentielle en série suivant les puissances de la petite quantité $\hbar\omega/kT$ et en ne gardant que les deux premiers termes du développement, on tire de (4.63)

$$\rho_\omega=\frac{g_2A_{21}}{g_1B_{12}}\frac{kT}{\hbar\omega}. \tag{4.64}$$

Le rapprochement entre l'expression (4.64) et la formule de Rayleigh-Jeans (4.14a), valable pour $kT\gg\hbar\omega$, permet de conclure que

$$\frac{g_2A_{21}}{g_1B_{12}}=\frac{\hbar\omega^3}{\pi^2c^3}=p(\omega)\,\hbar\omega, \tag{4.65}$$

où $p(\omega)=\omega^2/\pi^2c^3$ est le nombre de types d'oscillations dans l'intervalle de ω à $\omega+d\omega$ [v. formule (4.13)].

En portant (4.65) dans (4.63), on obtient la formule de Planck sous la forme suivante :

$$\rho_\omega=\frac{\hbar\omega^3}{\pi^2c^3}\frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}-1}, \tag{4.66}$$

qui coïncide exactement avec l'expression (4.19).

Si l'on ne tient pas compte de l'émission stimulée, en posant dans (4.59) $B_{21} = 0$, la formule de Planck se transforme en formule de Wien

$$\rho_\omega = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \exp(-\hbar\omega/kT), \tag{4.67}$$

qui décrit bien le spectre du rayonnement thermique dans le domaine des fréquences élevées (fig. 4.2, courbe *2*). A ces fréquences, la vitesse des transitions spontanées $A_{21} \backsim \omega_{21}^3$ est si grande que l'équilibre entre l'absorption et l'émission s'établit pratiquement sans participation des transitions stimulées dont la vitesse est indépendante de ω. L'émission stimulée joue le rôle principal dans le domaine « ondes longues » du spectre pour lequel les transitions spontanées peuvent être négligées. La connaissance des lois qui gouvernent l'émission stimulée est importante pour le calcul des conditions d'auto-accrochage des masers et lasers. L'émission spontanée détermine la valeur des bruits internes dans ces appareils.

§ 4.5. Diffusion de la lumière par les électrons libres

Comme il a été établi au § 3.13, l'hamiltonien A décrivant l'interaction entre une particule microscopique chargée et un champ électromagnétique comporte en plus du terme $e_i\mathbf{pA}/m_{0i}c$ qui caractérise les phénomènes d'absorption et d'émission de la lumière par une particule de masse au repos m_{0i}, de charge e_i et d'impulsion $\mathbf{p}$, encore un terme quadratique en champ $e_i^2A^2/2m_{0i}c^2$ [v. formules (3.320), (3.327), (3.330)]. Ce terme décrit la diffusion de la lumière par une particule chargée (fig. 4.5) qui est un phénomène radiatif du second ordre parce qu'il met en jeu une double interaction entre le champ et la particule chargée. Comme le montre le diagramme de Feynmann (fig. 4.5, *b*), la particule absorbe au point *1* un photon d'impulsion $\hbar\mathbf{k}$, si bien que son impulsion devient égale à $\mathbf{p}_1 + \hbar\mathbf{k}$ et puis, au point *2*, elle émet un photon d'impulsion $\hbar\mathbf{k}_s$. Pour une description quantique de la diffusion de la lumière, il est nécessaire de calculer, à l'approximation du deuxième ordre, de la théorie des perturbations (v. § 3.15) les éléments matriciels caractérisant la

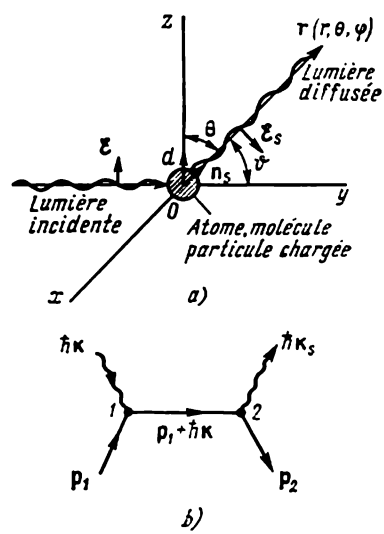


Fig. 4.5

probabilité de diffusion. A l'approximation du premier ordre de la théorie des perturbations ces éléments matriciels sont nuls.

La diffusion de la lumière peut être élastique, c'est-à-dire sans changement de fréquence ω, ou inélastique quand la fréquence se trouve modifiée. La diffusion élastique de la lumière par les atomes (molécules) est appelée *diffusion Rayleigh*, alors que la diffusion inélastique de la lumière par les molécules d'un gaz, d'un liquide ou d'un solide porte le nom de *diffusion Raman* [1] (dans la littérature russe on utilise le terme de diffusion combinatoire). Quand la lumière est diffusée par effet Raman, sa fréquence est $\omega_s = \omega \pm \omega_0$, où ω_0 est la fréquence des oscillations propres de la molécule (pour plus de détails, voir § 6.10).

Au cours de ce paragraphe nous examinerons seulement la diffusion des photons par les électrons libres. La diffusion élastique de la lumière sur les électrons libres s'appelle *diffusion Thomson* et la diffusion inélastique de la lumière par les électrons libres s'appelle *diffusion Compton*.

Diffusion Thomson. — La diffusion Thomson peut être étudiée de manière purement classique. Un système de charges ou une charge unique se trouvant initialement au repos soumis à l'action d'une onde électromagnétique commence à osciller en synchronisme avec cette onde et devient ainsi une source d'onde secondaire. Il se produit une *diffusion* de l'onde primaire dans tous les sens (fig. 4.5, *a*).

Le champ électrique d'une onde monochromatique plane polarisée rectilignement peut s'écrire sous la forme

$$\bar{\mathscr{E}} = \bar{\mathscr{E}}_0 \cos(\omega t - \mathbf{kr} + \varphi). \tag{4.68}$$

Si la vitesse acquise par l'électron par suite de son interaction avec l'onde est petite par rapport à la vitesse de la lumière, la force $(e/c)\,[\mathbf{v}\bar{\mathscr{H}}]$ exercée sur la charge de la part de la composante magnétique du champ électromagnétique est négligeable devant la force $e\bar{\mathscr{E}}$. Remarquons, en passant, que ceci signifie l'oscillation de la charge seulement le long de $\bar{\mathscr{E}}$, alors que le déplacement par rapport à ce vecteur sous l'action de la force $(e/c)\,[\mathbf{v}\bar{\mathscr{H}}]$ peut être négligé. En plaçant la charge à l'origine des coordonnées ($\mathbf{r} = 0$), récrivons l'expression (4.68) sous la forme

$$\bar{\mathscr{E}} = \bar{\mathscr{E}}_0 \cos(\omega t + \varphi). \tag{4.69}$$

En tenant compte de l'équation de Newton $m_{0e}\ddot{\mathbf{r}} = e\bar{\mathscr{E}}$, on peut calculer le moment du dipôle électrique de l'électron oscillant $\mathbf{d} = e\mathbf{r}$ et sa dérivée seconde :

$$\ddot{\mathbf{d}} = e^2\bar{\mathscr{E}}/m_{0e}. \tag{4.70}$$

---

[1] Ce type de diffusion a été découvert pour la première fois en 1928 par le physicien indien Raman dans les liquides et, indépendamment de lui, par les savants soviétiques Landsberg et Mandelstam dans les cristaux.

En électrodynamique classique, l'intensité de l'émission dipolaire dans un élément d'angle solide $d\Omega$ est définie par l'expression

$$dI_s = \frac{1}{4\pi c^3} [\ddot{\mathbf{d}}\mathbf{n}_s]^2 \, d\Omega = \frac{\ddot{\mathbf{d}}}{4\pi c^2} \sin^2\theta \, d\Omega, \tag{4.71}$$

où $\mathbf{n}_s$ est le vecteur unitaire déterminant la direction de diffusion; θ l'angle formé entre $\mathbf{d}$ et $\mathbf{n}_s$.

En introduisant (4.70) dans l'expression (4.71), on obtient

$$\frac{dI_s}{d\Omega} = \frac{e^4 [\bar{\mathscr{E}}\mathbf{n}_s]^2}{4\pi m_{0e}^2 c^3}. \tag{4.72}$$

Dans la théorie de la diffusion de la lumière on introduit la notion de *section efficace de diffusion* qui a les dimensions d'une aire et se définit par le rapport de l'énergie émise par unité de temps dans une direction déterminée à la densité du flux d'énergie tombant sur le système diffusant:

$$d\sigma = \langle dI_s \rangle \, / \, \langle S \rangle, \tag{4.73}$$

où $\langle dI_s \rangle$ est l'intensité moyenne de l'émission; $\langle S \rangle = c\mathscr{E}^2/4\pi$, la moyenne dans le temps de la valeur absolue du vecteur de Poynting $\mathbf{S}$.

Portant (4.72) dans la formule (4.73), on trouve la *section efficace différentielle de diffusion Thomson de la lumière*:

$$\frac{d\sigma_{eT}}{d\Omega} = \left(\frac{e}{m_{0e}c^2}\right)^2 \sin^2\theta = r_e^2 \sin^2\theta, \tag{4.74}$$

où r_e est le rayon classique de l'électron [1] (v. § 1.1).

On voit que la section efficace de diffusion Thomson ne dépend pas de la fréquence ω de la lumière incidente. En intégrant (4.74) sur tous les angles solides $d\Omega = \sin\theta \, d\theta \, d\varphi$, c'est-à-dire dans les limites de 0 à π par rapport à $d\theta$ et de 0 à 2π par rapport à l'azimut φ, on obtient la *section efficace totale de diffusion*:

$$\sigma_{eT} = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{e^2}{m_{0e}c^2}\right)^2 = \frac{8\pi}{3} r_e^2. \tag{4.75}$$

Cette formule montre que la valeur de σ_{eT} est très petite: $\sigma_{eT} \approx \approx 6{,}6 \cdot 10^{-29}$ m^2. C'est pourquoi l'observation expérimentale de l'effet Thomson n'est devenue possible qu'après l'apparition de sources de lumière puissantes, les lasers. De nos jours, ce genre de diffusion est mis à profit pour le diagnostic du plasma (v. § 11.4), étant donné que la quantité de la lumière diffusée I_s est proportionnelle à la concentration n_e des électrons dans le plasma. Vu que les électrons du plasma sur lesquels diffuse la lumière incidente ne sont pas immo-

---

[1] Pour une lumière non polarisée (naturelle), en calculant la moyenne de la relation (4.71) sur toutes les directions du vecteur $\bar{\mathscr{E}}$ dans un plan perpendiculaire à $\mathbf{k}$, on obtient $\langle \sin^2\theta \rangle = 1 - (\sin^2\theta)/2 = (1 + \cos^2\theta)/2$. Dans ce cas l'expression (4.74) prend la forme $d\sigma_{eT}/d\Omega = r_e^2 (1 + \cos^2\theta)/2$.

biles mais animés d'un mouvement désordonné (agitation thermique), la longueur d'onde λ_s de la lumière subissant la diffusion Thomson peut différer, par effet Doppler, de la longueur d'onde λ de la lumière incidente :

$$\Delta\lambda = \lambda_s - \lambda = \lambda \frac{v_e}{c} \frac{\cos\alpha - \cos\beta}{1 - \frac{v_e}{c}\cos\alpha}, \tag{4.76}$$

où v_e est la vitesse de l'électron et le sens des angles α et β est explicité sur la fig. 4.6. En calculant la variation $\Delta\lambda$, on peut déterminer la température T_e des électrons du plasma.

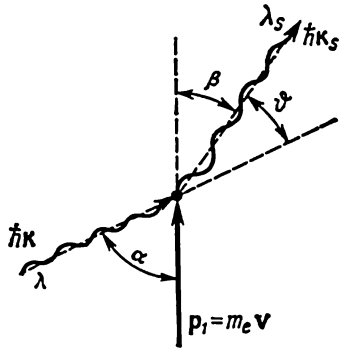


Fig. 4.6

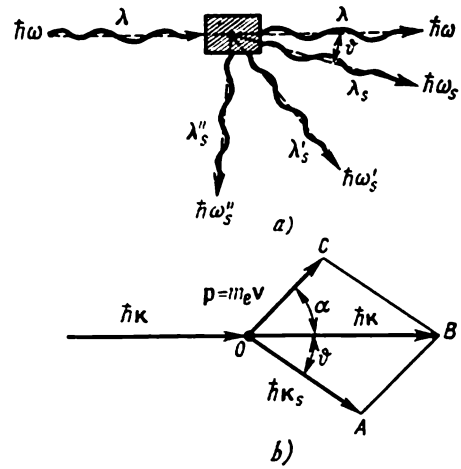


Fig. 4.7

Diffusion Compton. — Quand l'énergie $\hbar\omega$ du photon devient non négligeable devant l'énergie relativiste correspondant à la masse au repos $m_{0e}c^2$ de l'électron, la théorie classique de la diffusion de la lumière par les électrons libres cesse d'être valable. Dans ce cas la diffusion devient inélastique du fait qu'une partie considérable de l'énergie et de l'impulsion du photon est transférée à l'électron (fig. 4.7, *a*). Ecrivons les lois de conservation de l'énergie et de l'impulsion du photon et de l'électron en supposant qu'avant la collision l'électron était dans l'état de repos :

$$\hbar\omega + m_{0e}c^2 = \hbar\omega_s + m_e c^2, \tag{4.77}$$

$$\frac{\vec{\hbar\omega}}{c} = \frac{\vec{\hbar\omega_s}}{c} + \vec{m_e v_e}, \tag{4.78}$$

où v_e est la vitesse de l'électron après la diffusion.

La relation (4.77) montre que l'augmentation de la longueur d'onde de la lumière lors de sa diffusion sur un électron au repos se

produit du fait qu'une partie de l'énergie $\Delta E = c^2 (m_e - m_{0e})$ est transférée du photon à l'électron. Il en résulte qu'après la diffusion $\hbar\omega_s < \hbar\omega$, c'est-à-dire que $\lambda_s > \lambda$. En tenant compte des relations trigonométriques dans le triangle des impulsions OAB (fig. 4.7, *b*), l'égalité vectorielle (4.78) donne

$$m_e^2 v_e^2 = \left(\frac{\hbar\omega}{c}\right)^2 + \left(\frac{\hbar\omega_s}{c}\right)^2 - 2\frac{\hbar^2}{c}\omega\omega_s \cos\vartheta. \qquad (4.79)$$

Mettons cette expression sous la forme

$$m_e v_e^2 c^2 = (\hbar\omega)^2 + (\hbar\omega_s)^2 - 2\hbar\omega\omega_s \cos\vartheta. \qquad (4.80)$$

De l'équation (4.77) on tire

$$m_e c^2 = \hbar(\omega - \omega_s) + m_{0e}c^2. \qquad (4.81)$$

Elevons au carré cette dernière expression, il vient

$$m_e^2 c^4 = \hbar^2\omega^2 + \hbar^2\omega_e^2 - 2\hbar^2\omega\omega_s + m_{0e}^2 c^4 + 2m_{0e}c^2\hbar(\omega - \omega_s). \qquad (4.82)$$

Soustrayons maintenant membre à membre l'expression (4.80) de (4.82):

$$m_e^2 c^4 \left(1 - \frac{v_e^2}{c^2}\right) = m_{0e}^2 c^4 - 2\hbar^2\omega\omega_s(1 - \cos\vartheta) + 2m_{0e}c^2\hbar(\omega - \omega_s). \qquad (4.83)$$

Puisque $m_e^2(1 - v_e^2/c^2) \equiv m_e^2(1 - \beta^2) = m_{0e}^2$, de l'expression (4.83) résulte

$$(\omega - \omega_s)\, m_0 c^2 = \hbar\omega\omega_s(1 - \cos\vartheta) \qquad (4.84)$$

ou

$$(\omega - \omega_s)\, m_0 c^2 = 2\hbar\omega\omega_s \sin^2\frac{\vartheta}{2}. \qquad (4.85)$$

D'où on obtient finalement

$$\Delta\lambda = \lambda - \lambda_s = 2\Lambda \sin^2\frac{\vartheta}{2}, \qquad (4.86)$$

où $\Lambda = h/m_{0e}c = 2{,}426$ pm est la *longueur d'onde de Compton* qui constitue une des échelles naturelles propres au monde microscopique.

Lorsque l'angle de diffusion ϑ augmente, il en est de même de $\Delta\lambda$ (fig. 4.8), ce qui est en parfait accord avec la formule théorique (4.86).

Comme le montre cette formule, le déplacement de Compton $\Delta\lambda$ de la longueur d'onde est le même pour toutes les longueurs d'onde. C'est pourquoi pour la partie visible du spectre, $\Delta\lambda$ ne s'élève qu'à quelques millièmes de pour cent de λ, pour les rayons X de niveau moyen, $\Delta\lambda$ est de l'ordre de 10 % de λ et pour les rayons gamma, $\Delta\lambda \sim \lambda$. La largeur de la raie spectrale est liée à l'effet Doppler. Quand la longueur d'onde λ diminue pour $\vartheta = C^{te}$, l'intensité du pic augmente pour la raie déplacée λ_s et diminue pour la raie non

déplacée (fig. 4.9, *a*). Lorsque le nombre atomique Z de la matière diffnsante augmente, l'intensité du pic de la raie déplacée diminue (fig. 4.9, *b*) parce qu'un diffuseur métallique contient en plus des électrons libres et faiblement liés au noyau encore des électrons fortement liés. Les relations que nous venons de considérer ne sont valables que pour des électrons libres et faiblement liés (lorsque l'énergie de liaison E_l est petite devant $\hbar\omega$). Pour $E_l > \hbar\omega$, le pho-

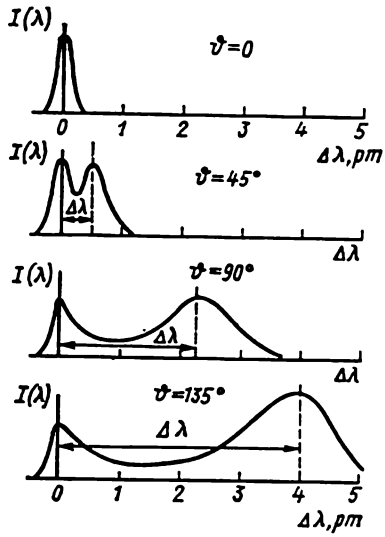


Fig. 4.8

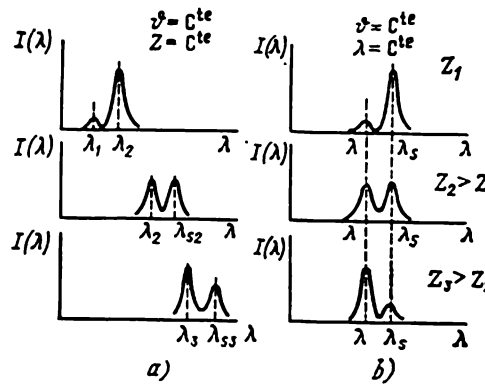


Fig. 4.9

ton ne peut pas céder de l'énergie à un électron en l'arrachant à l'atome, de sorte que la lumière diffusée ne comportera que des photons de $\lambda_s = \lambda$. Dans le cas contraire ($\hbar\omega \gg E_l$), où l'énergie d'un photon excède l'énergie de liaison des électrons le plus fortement liés, les raies non déplacées seront absentes.

En partant de la mécanique quantique relativiste (v. § 3.13), on peut calculer la *section efficace différentielle de diffusion Compton de la lumière*. Pour une lumière non polarisée on obtient

$$\frac{d\sigma_{eK}}{d\Omega} = r_e^2 \frac{\omega_s^2}{2\omega^2}\left(\frac{\omega}{\omega_s} + \frac{\omega_s}{\omega} - \sin^2\vartheta\right). \qquad (4.87)$$

Cette *formule de Klein-Nishina* donne pour la valeur théorique de $d\sigma_{eK}/d\Omega$ un résultat qui est en bon accord avec l'expérience. Dans le cas de $\hbar\omega \ll m_{0e}c^2$ la diffusion devient élastique ($\omega_s \to \omega$) et la formule (4.87) se réduit à la formule de Thomson (4.74).

L'analyse des expressions (4.77) et (4.78) permet de déduire d'autres relations qu'on peut vérifier expérimentalement. Par exemple, pour une valeur donnée de $\hbar\omega$, on peut déterminer la vitesse des *électrons du recul* $\mathbf{v}_e$ en fonction de l'angle α, c'est-à-dire la fonction

v_e (α), et obtenir la relation entre les angles qui déterminent les directions de sortie de l'électron du recul α et de diffusion du photon ϑ, c'est-à-dire la fonction α (ϑ). Une vérification expérimentale a entièrement confirmé la relation v_e (α) (Compton et Simon), ainsi que la sortie simultanée du photon et de l'électron dans un événement distinct de diffusion précisément dans des directions qui sont déterminées par la relation α (ϑ) (Bothe et Geiger).

Ainsi toutes les lois qui gouvernent l'effet Compton ne peuvent être expliquées sur la base de la théorie quantique de la diffusion de la lumière qui considère les photons comme des grains d'énergie possédant une impulsion $p_{\text{phot}} = \hbar\omega/c$. Les formules classiques pour la diffusion des ondes s'obtiennent à partir des relations quantiques dans l'hypothèse où $\hbar\omega \ll m_{0i}c^2$, c'est-à-dire à condition que la masse $\hbar\omega/c^2$ du photon puisse être considérée comme petite devant la masse au repos m_{0i} de la particule sur laquelle il diffuse. Le degré relativement faible des interactions électromagnétiques déterminées par la « *constante de liaison* » $\alpha_1 = e^2/\hbar c \approx 1/137$ permet d'appliquer la théorie des perturbations (v. § 3.15) pratiquement à tous les phénomènes concernant l'interaction des électrons avec le champ électromagnétique.

CHAPITRE 5

SYSTÈMES DE PARTICULES EN MÉCANIQUE CLASSIQUE ET EN MÉCANIQUE QUANTIQUE

§ 5.1. Distribution de Maxwell

Passons maintenant à l'étude des systèmes composés de particules identiques, c'est-à-dire des particules qui ont même masse, même charge et même spin. De telles particules peuvent être tant élémentaires (photons, électrons, protons, neutrons et antiparticules qui leur correspondent) que composites (atomes et molécules). Si la distance moyenne $\langle r \rangle$ entre les particules constituant le système est plus grande que la longueur d'onde de de Broglie $\lambda = h/m_i v$ de la particule considérée, le système de particules se comporte comme un système classique. Les propriétés quantiques des particules identiques commencent à se manifester pour $\langle r \rangle \lesssim \lambda$ lorsque les fonctions d'onde des particules se recouvrent de façon notable. Comme il sera montré plus loin, le comportement des particules sera alors différent suivant qu'elles possèdent un spin entier ou un spin demi-entier.

Commençons par examiner le cas classique où $\langle r \rangle > \lambda$. Envisageons un certain gaz constitué de particules identiques et placé dans un espace homogène et isotrope sans forces, tourbillons, courants ou écoulements extérieurs. Soit dZ le nombre d'états possibles d'un certain groupe de particules ayant une impulsion voisine de $\mathbf{p}$ dans un intervalle $d\mathbf{p}$ (c'est-à-dire possédant une énergie cinétique comprise entre E et $E + dE$) et soit dN le nombre de particules se trouvant dans les états occupés par groupe. Alors le rapport dN/dZ traduit la densité d'occupation (de population) de ces états par les particules. Il est évident que dans un système homogène et isotrope de particules la probabilité d'occupation d'un état ou d'un autre dépendra uniquement de l'énergie E des particules et sera indépendante de l'orientation de l'impulsion $\mathbf{p}$ de la particule. La fonction

$$f(E) = dN/dZ \tag{5.1}$$

est appelée *fonction de répartition ou de distribution des particules selon leur énergie.*

Le problème consiste à déterminer la forme analytique de la fonction $f(E)$ pour un système représentant un gaz de particules

« classiques » identiques (d'électrons, d'atomes ou de molécules par exemple).

Lorsque tout agent extérieur cesse d'agir sur le système, il s'établit une distribution stationnaire des particules suivant les valeurs possibles des énergies par suite d'échange d'énergie et d'impulsion entre les particules au cours de leurs interactions bipartielles (collisions) [1]. Chaque collision provoque un changement brusque des impulsions des particules qui varient d'une certaine valeur initiale $\mathbf{p}_1$ pour la première particule et $\mathbf{p}_2$ pour la seconde particule à des valeurs égales respectivement à $\mathbf{p}_1'$ et $\mathbf{p}_2'$. La loi de conservation de l'impulsion exige que

$$\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 = \mathbf{p}_1' + \mathbf{p}_2'. \tag{5.2}$$

Dans ce cas l'énergie des particules peut varier elle aussi des valeurs E_1 et E_2 à l'état initial à des valeurs E_1' et E_2' après la collision, mais de telle sorte que toutes ces quatre valeurs obéissent à la loi de conservation de l'énergie :

$$E_1 + E_2 = E_1' + E_2'. \tag{5.3}$$

Nous appellerons classe de collisions des collisions qui font passer une paire de particules prise dans deux groupes d'états donnés dZ_1 et dZ_2 dans deux autres groupes d'états donnés dZ_1' et dZ_2' (fig. 5.1). A une même valeur de l'énergie totale de deux particules $E = E_1 + E_2$ peuvent correspondre beaucoup de classes de collisions différentes et une classe de collisions est d'autant plus large que le nombre d'états possibles de la particule est plus grand.

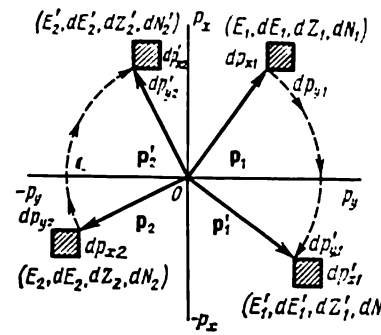


Fig. 5.1

Désignons par $\delta\nu$ le nombre de collisions d'une classe donnée. Les particules que nous considérons ici étant régies par les lois classiques, la probabilité de présence de la particule à n'importe lequel des états dZ_1' ou dZ_2' est la même que l'état considéré soit libre ou occupé (aucun principe d'exclusion n'existe ici !). Par suite, le nombre de collisions entre les particules « classiques » sera proportionnel au nombre total d'états finaux et au nombre de particules se trouvant dans les états initiaux :

$$\delta\nu = A_{1,2\to 1',2'}\, dN_1\, dN_2\, dZ_1'\, dZ_2', \tag{5.4}$$

où $A_{1,2\to 1',2'}$ est le facteur de proportionnalité dépendant de la classe de collisions.

[1] Si les particules sont chargées électriquement ou possèdent des spins non nuls, les actions exercées entre deux particules ne doivent pas avoir le caractère de chocs entre les billes de billard. Le rôle principal revient dans ce cas à des interactions électromagnétiques entre les particules.

A chaque classe de collisions directes il faut faire correspondre une classe de collisions inverses dont le nombre de collisions s'écrit

$$\delta\nu^{\ell} = A_{1', 2' \to 1, 2}\, dN_1' \, dN_2' \, dZ_1 \, dZ_2. \tag{5.5}$$

On peut montrer que pour beaucoup de types d'interactions bipartielles

$$A_{1, 2 \to 1', 2'} = A_{1', 2' \to 1, 2}. \tag{5.6}$$

De surcroît, en vertu du *principe de l'équilibre en détail*, le nombre de transitions directes quelconques, à l'état stationnaire du système, doit être égal au nombre de transitions inverses. Le principe de l'équilibre en détail peut encore s'appeler *principe de réversibilité microscopique*. Selon ce principe, à chaque processus on peut faire correspondre exactement le même processus inverse et le nombre de processus directs et inverses par unité de temps doit être le même (v. § 4.4). En égalant entre elles les expressions (5.4) et (5.5) et en tenant compte de (5.6), on obtient

$$dN_1 dN_2 dZ_1' dZ_2' = dN_1' dN_2' dZ_1 dZ_2, \tag{5.7}$$

c'est-à-dire que

$$\frac{dN_1}{dZ_1} \frac{dN_2}{dZ_2} = \frac{dN_1'}{dZ_1'} \frac{dN_2'}{dZ_2'}. \tag{5.8}$$

En se servant de la relation (5.1), on peut écrire

$$f(E_1) f(E_2) = f(E_1') f(E_2'), \tag{5.9}$$

où E_1 et E_2, E_1' et E_2' sont toutes paires de valeurs de l'énergie satisfaisant à la condition (5.3).

Compte tenu de la loi de conservation de l'énergie (5.3), on peut mettre la relation (5.9) sous la forme

$$f(E_1) f(E_2) = \mathrm{C^{te}} \tag{5.10}$$

si

$$E_1 + E_2 = \mathrm{C^{te}}. \tag{5.11}$$

On en tire

$$\ln f(E_1) + \ln f(E_2) = \mathrm{C^{te}}. \tag{5.12}$$

Dérivons les expressions (5.11) et (5.12) par rapport à E, il vient

$$\frac{1}{f(E_1)} \frac{df(E_1)}{dE_1} dE_1 + \frac{1}{f(E_2)} \frac{df(E_2)}{dE_2} dE_2 = 0, \tag{5.13}$$
$$dE_1 + dE_2 = 0.$$

Introduisons dans le système (5.13) une certaine constante arbitraire $\varkappa$, multiplions par $\varkappa$ la deuxième équation (5.13) et ajoutons le résultat à la première équation. Il vient

$$\left(\frac{1}{f(E_1)} \frac{df(E_1)}{dE_1} + \varkappa\right) dE_1 + \left(\frac{1}{f(E_2)} \frac{df(E_2)}{dE_2} + \varkappa\right) dE_2 = 0. \tag{5.14}$$

La constante $\varkappa$ peut être choisie de telle sorte que l'expression entre les premières parenthèses soit nulle. Dans ce cas, l'expression entre les secondes parenthèses s'annule elle aussi en vertu de (5.14). Or, ceci signifie que quelle que soit l'énergie E on a

$$\frac{1}{f(E)}\frac{df(E)}{dE} = -\varkappa. \tag{5.15}$$

Il en résulte que la fonction de distribution des particules « classiques » suivant les énergies peut en définitive s'écrire sous la forme

$$f(E) = \frac{dN}{dZ} = C\exp(-\varkappa E), \tag{5.16}$$

où C est un paramètre indépendant de E.

Cette distribution (pour $\varkappa = 1/kT$) porte le nom de *distribution canonique de Gibbs* (Gibbs, 1901). Dans le cas particulier où l'énergie totale de chacune des particules de gaz se ramène à la seule énergie cinétique K du mouvement de translation (par exemple, un gaz monoatomique parfait, lorsque les atomes n'ont pas de degrés de liberté de vibration et de rotation), on a

$$E = K = \frac{m_i}{2}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2). \tag{5.17}$$

Dans ces conditions, le nombre d'états possibles dZ est proportionnel au volume $dv_x dv_y dv_z$ dans l'espace des vitesses (v_x, v_y, v_z). Pour ce cas particulier l'expression (5.16) peut s'écrire sous la forme

$$dN = C'\exp\left[-\frac{m_i\varkappa}{2}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)\right] dv_x\, dv_y\, dv_z, \tag{5.18}$$

où C' se détermine par la condition de normalisation:

$$C'\int\int\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left[-\frac{m_i\varkappa}{2}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)\right] dv_x\, dv_y\, dv_z =$$

$$= C'\left[2\int_0^{\infty}\exp\left(-\frac{m_i\varkappa}{2}v_x^2\right) dv_x\right]^3 = 8C'\left[\sqrt{\frac{2}{m_i\varkappa}}\int_0^{\infty} e^{-\xi^2} d\xi\right]^3 = N_0. \tag{5.19}$$

Ici, N_0 est le nombre total de particules constituant le système (par exemple le nombre d'atomes dans un volume donné).

Compte tenu que $\int_0^{\infty}\exp(-\xi)^2 d\xi = \sqrt{\pi}/2$, on obtient

$$C'\left(\frac{2\pi}{m_i\varkappa}\right)^{3/2} = N_0. \tag{5.20}$$

D'où

$$C' = N_0\left(\frac{m_i\varkappa}{2\pi}\right)^{3/2}. \tag{5.21}$$

Si le système de particules se trouve en équilibre à une température T, l'énergie cinétique moyenne du mouvement de translation de la particule a pour valeur

$$\langle m_i v^2 \rangle / 2 = 3kT/2. \tag{5.22}$$

De par la définition même d'une moyenne on a

$$\frac{1}{2} m_i \langle v^2 \rangle = \frac{\int\limits_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2} m_i v^2 \, dN_v}{\int\limits_{-\infty}^{\infty} dN_v} =$$

$$= \frac{\frac{m_i}{2} \iiint\limits_{-\infty}^{\infty} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \exp\left[-\frac{m_i \varkappa}{2}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)\right] dv_x \, dv_y \, dv_z}{\iiint\limits_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-\frac{m_i \varkappa}{2}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)\right] dv_x \, dv_y \, dv_z}. \tag{5.23}$$

D'après la condition (5.19) le dénominateur de l'expression (5.23) est égal à $(2\pi/m_i\varkappa)^{3/2}$ et le numérateur est égal à la dérivée, changée de signe, du dénominateur par rapport au paramètre $\varkappa$, c'est-à-dire à $(2\pi/m_i)^{3/2}\,(3/2)\,(1/\varkappa)^{5/2}$. Ainsi, compte tenu de (5.22), on obtient

$$\varkappa = 1/kT. \tag{5.24}$$

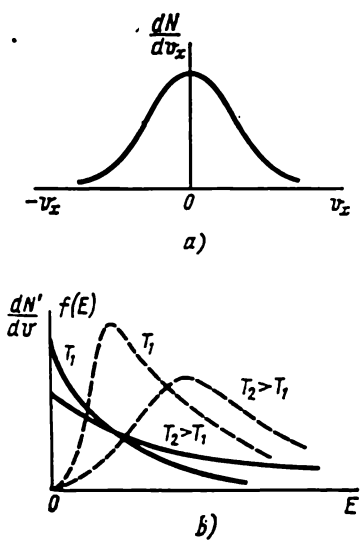


Fig. 5.2

En définitive, la distribution (5.18) prend la forme

$$dN = N_0 \left(\frac{m_i}{2\pi kT}\right)^{3/2} \times$$

$$\times\, e^{-\frac{m_i}{2kT}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} \, dv_x \, dv_y \, dv_z. \tag{5.25}$$

C'est la *distribution de Maxwell* (Maxwell, 1860). Comme le montre (5.25), cette distribution a un caractère gaussien suivant chacun des axes cartésiens x, y, z (fig. 5.2, *a*). En introduisant la vitesse la plus probable du mouvement $u = (2kT/m_i)^{1/2}$ et en tenant compte que $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$, on peut mettre la distribution (5.25) sous une forme plus compacte:

$$dN = N_0 (u\sqrt{\pi})^{-3} e^{-v^2/u^2} \, dv_x \, dv_y \, dv_z. \tag{5.26}$$

Remplaçons maintenant l'élément de volume $dv_x dv_y dv_z$ dans l'espace des vitesses par un volume de cet espace correspondant à l'intervalle de vitesses comprises entre v et $v + dv$ et à toutes les directions de ces vitesses. Autrement dit, intégrons l'expression (5.26) sur tous les angles solides. Le volume de la couche sphérique de rayons v et $v + dv$ dans l'espace est égal à $4\pi v^2 dv$. On en déduit que

$$dN' = 4\pi N_0 (u\sqrt{\pi})^{-3} e^{-v^2/u^2} v^2 dv. \qquad (5.27)$$

Sur la fig. 5.2, *b*, les courbes en traits continus correspondent à deux valeurs du paramètre $\varkappa = (kT)^{-1}$ intervenant dans la relation (5.16), et les courbes en traits interrompus sont relatives à la relation (5.27). Les maximums des courbes caractérisent l'énergie la plus probable des particules dans le système à une température donnée T, cette énergie se déplaçant, en vertu de (5.27), dans le domaine des plus grandes valeurs lorsque la température T augmente.

§ 5.2. Principe d'indiscernabilité des particules identiques. Principe d'exclusion de Pauli

A la différence des particules « classiques », les particules microscopiques considérées en mécanique quantique sont en principe impossibles à numéroter : elles sont indiscernables. Cette indiscernabilité ou « dépersonnalisation » des particules microscopiques quantiques fait apparaître des phénomènes et des propriétés qualitativement nouveaux qui étaient inconnus en statistique classique. Au chap. 3 nous avons examiné les solutions de l'équation de Schrödinger pour une particule, par exemple pour l'atome d'hydrogène dans lequel un seul électron gravite autour du noyau. Pour pouvoir passer à une description quantique des atomes contenant deux ou un plus grand nombre d'électrons (atomes à plusieurs électrons) ainsi que des molécules comportant deux ou plusieurs atomes, il est nécessaire de mettre en évidence les propriétés que présentent des assemblées de microparticules quantiques identiques.

Examinons pour simplifier un système quantique qui ne contient que deux particules microscopiques identiques dont la distance $\langle r \rangle \leqslant \lambda = h/m_i v$. L'état de ce système se décrit par une fonction d'onde $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)$ qui dépend des coordonnées $\mathbf{r}_1$ et $\mathbf{r}_2$ des deux particules. La fonction de distribution de ces particules s'écrit

$$W(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)\, \Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t). \qquad (5.28)$$

Elle détermine la densité de probabilité de présence de la première particule dans le voisinage du point $\mathbf{r}_1$ et de la seconde dans le voisinage du point $\mathbf{r}_2$. Nous nous contenterons d'examiner deux particules en interaction faible dont l'énergie potentielle peut s'écrire comme la somme de trois termes :

$$U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = U_1(\mathbf{r}_1) + U_2(\mathbf{r}_2) + \delta U_{12}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \qquad (5.29)$$

où $U_1(\mathbf{r}_1) = U_2(\mathbf{r}_2) = U(\mathbf{r})$ est respectivement l'énergie potentielle de la première et de la seconde particules microscopiques identiques dans un champ extérieur; $\delta U_{12}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ leur énergie potentielle mutuelle, telle que $\delta U_{12}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \ll U_1(\mathbf{r}_1)$ et $\delta U_{12}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \ll U_2(\mathbf{r}_2)$.

L'énergie totale du système a pour valeur

$$E \approx E_1 + E_2 = E_a + E_b, \tag{5.30}$$

où E_a et E_b sont les énergies des particules dans les états quantiques a et b.

On peut montrer que dans les hypothèses faites la solution de l'équation de Schrödinger

$$\tilde{\Delta}\Psi_0 + \frac{2m_i}{\hbar^2}[E - U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)]\Psi_0 = 0, \tag{5.31}$$

où

$$\tilde{\Delta} = \Delta_1 = \Delta_2 = \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2}, \tag{5.32}$$

pour un système de deux particules en interaction faible est constituée par une fonction d'onde $\Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ représentant le produit des fonctions $\psi_{0a}(\mathbf{r}_1)$ et $\psi_{0b}(\mathbf{r}_2)$ qui dépendent uniquement des coordonnées des particules distinctes:

$$\Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_{0a}(\mathbf{r}_1)\psi_{0b}(\mathbf{r}_2). \tag{5.33}$$

L'indice a signifie que la première particule se trouve dans l'état quantique a (d'énergie E_a), et la seconde dans l'état b (d'énergie E_b). L'introduction de (5.33) dans (5.31) permet de séparer les variables et d'obtenir ainsi deux équations de Schrödinger indépendantes:

$$\Delta_1\psi_{0a}(\mathbf{r}_1) + \frac{2m_i}{\hbar^2}[E_{a1} - U(\mathbf{r}_1)]\psi_{0a}(\mathbf{r}_1) = 0, \tag{5.34}$$

$$\Delta_2\psi_{0b}(\mathbf{r}_2) + \frac{2m_i}{\hbar^2}[E_{b1} - U(\mathbf{r}_2)]\psi_{0b}(\mathbf{r}_2) = 0. \tag{5.35}$$

Si la fonction $\psi_{0a}(\mathbf{r}_1)$ est une des solutions de l'équation de Schrödinger (5.34) correspondant à la valeur de l'énergie $E_1 = E_a$, la fonction $\psi_{0a}(\mathbf{r}_2)$ sera elle aussi une solution de l'équation de Schrödinger (5.35) pour $E_2 = E_a$. Il en va exactement de même de la fonction $\psi_{0b}(\mathbf{r}_1)$ qui sera solution de l'équation de Schrödinger (5.34) pour $E_1 = E_b$. Il s'ensuit que la solution de l'équation de Schrödinger (5.31) sera constituée tant par la fonction d'onde $\psi_{0a}(\mathbf{r}_1)\psi_{0b}(\mathbf{r}_2)$ que par la fonction d'onde $\psi_{0a}(\mathbf{r}_2)\psi_{0b}(\mathbf{r}_1)$ qui diffèrent par la permutation des coordonnées $\mathbf{r}_1$ et $\mathbf{r}_2$. Cette propriété que présente la solution de l'équation de Schrödinger pour un système de particules microscopiques identiques est appelée *dégénérescence de permutation*. Elle est caractéristique non seulement du système de deux particules identiques, mais également des systèmes contenant un grand nombre de particules identiques (et non seulement en interaction faible !).

La solution générale de l'équation de Schrödinger pour un système de particules, tenant compte de la dégénérescence de permutation, représente une combinaison linéaire de solutions particulières:

$$\Psi_{0ab}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = C_1\psi_{0a}(\mathbf{r}_1)\,\psi_{0b}(\mathbf{r}_2) + C_2\psi_{0a}(\mathbf{r}_2)\,\psi_{0b}(\mathbf{r}_1), \qquad (5.36)$$

où C_1 et C_2 sont des facteurs arbitraires qui se déterminent par la condition de normalisation.

Pour des particules identiques, quels que soient l'état et le champ extérieur dans lesquels elles se trouvent, la probabilité de présence de la première particule dans un volume $d\tau_1$ au voisinage du point $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}'$ et de la deuxième particule dans un volume $d\tau_2$ au voisinage du point $\mathbf{r}_2 = \mathbf{r}''$ est la même ainsi que la probabilité de présence de la première particule dans le volume $d\tau_2$ et de la deuxième particule dans le volume $d\tau_1$. Cette proposition est connue sous le nom de *principe d'identité* ou de *principe d'indiscernabilité des particules identiques*. Ce principe ne peut se déduire de façon formelle d'aucune des propositions de la mécanique quantique énoncées au cours des chapitres qui précèdent. Il est posé en axiome et peut s'exprimer mathématiquement pour deux particules sous la forme

$$W(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = W(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1). \qquad (5.37)$$

Pour un système contenant n'importe quel nombre de particules identiques on peut écrire

$$W(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_m, \mathbf{r}_{m+1}, \ldots) = \\ = W(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_{m+1}, \mathbf{r}_m, \ldots). \qquad (5.38)$$

Ce principe est valable non seulement pour des états stationnaires décrits par la fonction d'onde $\Psi_{0ab}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ indépendante du temps mais également pour des états superposés décrits par la fonction d'onde $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)$:

$$W(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = W(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, t), \qquad (5.39)$$

ou

$$|\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)|^2 = |\Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, t)|^2. \qquad (5.40)$$

Il existe deux possibilités pour réaliser cette condition:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = \Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, t), \qquad (5.41)$$

ou

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = -\Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, t), \qquad (5.42)$$

c'est-à-dire que la permutation de $\mathbf{r}_1$ et $\mathbf{r}_2$ ou bien laisse inchangée la forme de la fonction d'onde, ou bien change seulement son signe. Ceci signifie que les fonctions d'onde satisfaisant au principe d'indiscernabilité doivent être *symétriques* ou *antisymétriques* par rapport à la permutation des coordonnées des particules. Les fonctions d'onde symétriques Ψ_S et antisymétriques Ψ_A représentent des classes particulières de fonctions mathématiques. Par suite, le principe d'in-

discernabilité des particules microscopiques identiques restreint la classe de fonctions qui, étant solutions de l'équation de Schrödinger, peuvent satisfaire au sens physique des lois considérées.

Dans le cas d'un système quantique composé de deux particules, la fonction d'onde (5.36) correspondant à l'état stationnaire ne satisfait au principe d'indiscernabilité que si $C_1 = \pm C_2$, c'est-à-dire si l'expression (5.36) est de la forme

$$\Psi_{0ab}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_{0a}(\mathbf{r}_1)\psi_{0b}(\mathbf{r}_2) \pm \psi_{0a}(\mathbf{r}_2)\psi_{0b}(\mathbf{r}_1). \quad (5.43)$$

Le signe « + » se rapporte ici à la fonction Ψ_S et le signe « — » à la fonction Ψ_A.

Compte tenu de la condition de normalisation, la fonction d'onde (5.43) peut se mettre sous la forme suivante:

$$\Psi_{0ab}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{0a}(\mathbf{r}_1)\psi_{0b}(\mathbf{r}_2) \pm \psi_{0a}(\mathbf{r}_2)\psi_{0b}(\mathbf{r}_1)]. \quad (5.44)$$

Les formules (5.43) et (5.44) doivent être interprétées physiquement comme un état quantique complexe, superposé dans l'espace et non dans le temps, auquel correspond la présence *simultanée* de l'une quelconque des deux particules dans les états a et b. Ainsi, la forme de la fonction d'onde permet de parler de la « présence » des particules dans des états stationnaires d'énergies E_a et E_b, de l'« occupation » par les particules de ces états, mais elle ne permet pas de « placer » chacune des particules dans un état réel, de « répartir » les particules selon leurs états. Il se produit une certaine « dépersonnalisation » des particules qui conduit à ce que la particule se trouve en quelque sorte « étendue » sur toute la région de l'espace correspondant aux états a et b. Il est essentiel de noter qu'une telle « dépersonnalisation » est propre non seulement aux systèmes constitués par deux particules identiques en interaction faible, mais également à des systèmes contenant n'importe quel nombre de particules identiques, quel que soit la forme de leur interaction. La seule différence entre l'interaction faible et l'interaction forte des particules tient à ce que dans le cas de l'interaction faible (plus exactement, en l'absence d'interaction) l'énergie du système est la même ($E_S = E_A$) pour les états symétrique et antisymétrique, alors qu'avec la prise en compte de l'interaction des particules elle n'est plus égale à la somme des énergies de toutes les particules et est différente pour les états symétrique et antisymétrique ($E_S \neq E_A$).

Une combinaison linéaire de Ψ_S et Ψ_A ne donne ni une fonction d'onde symétrique, ni une fonction d'onde antisymétrique. Le passage du système de particules identiques des états décrits par la fonction d'onde symétrique Ψ_S à des états décrits par la fonction d'onde antisymétrique Ψ_A est impossible, car dans un tel passage la fonction d'onde complète serait une superposition de $\Psi_S(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)$ et de $\Psi_A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)$, c'est-à-dire ne satisferait pas au principe d'indiscernabilité. Ce principe interdit donc le passage des particules

des états symétriques aux états antisymétriques et inversement. Dans ce cas il faut ne pas perdre de vue qu'en plus de trois coordonnées d'espace les particules microscopiques ont encore un quatrième degré de liberté qui est la coordonnée de spin s. En tenant compte du spin, la fonction d'onde complète pour un système de deux particules peut s'écrire sous la forme

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, s_1', s_2', t) = \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)\, \chi(s_1', s_2'). \tag{5.45}$$

où $\chi(s_1', s_2')$ est la fonction d'onde de spin ; s_1 et s_2 sont les projections des moments de spin (en unités $\hbar$) des premier et second électrons respectivement sur une direction préférentielle.

Le principe d'indiscernabilité exige que

$$W_s(s_1', s_2') = W_s(s_1'', s_2'), \tag{5.46}$$

c'est-à-dire que la probabilité de présence du premier électron dans l'état de projection de spin s_1' et du second électron dans l'état de projection de spin s_2'' soit égale à la probabilité de présence du premier électron dans l'état de projection de spin s_1'' et du second électron dans l'état de projection de spin s_2'. Dans ces conditions, les fonctions d'onde de spin peuvent être soit symétriques, soit antisymétriques par rapport à la permutation des coordonnées de spin des deux particules :

$$\chi(s_1', s_2') = \chi(s_1'', s_2'), \tag{5.47}$$

$$\chi(s_1', s_2'') = -\chi(s_1'', s_2'). \tag{5.48}$$

Pour un système contenant un plus grand nombre de particules identiques la fonction d'onde $\Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_k, s_1', s_2'', \ldots, s_k^{(k)})$ peut se présenter par la somme des produits des fonctions d'onde $\psi_0(\mathbf{r}_i)$ des coordonnées d'espace par les fonctions d'onde des coordonnées de spin $\chi(s^{(i)})$. Si le spin de la particule est égal à $\hbar/2$ ($s = 1/2$), il ne peut avoir que deux projections sur une direction préférentielle (v. § 3.13). Quand $s > 1/2$ (par exemple 1 ; 3/2 ; 2 ; 5/2, et ainsi de suite), le nombre de projections du spin sera différent mais toujours égal à $2s + 1$.

Ainsi, compte tenu de tous les quatre degrés de liberté, les systèmes de particules microscopiques identiques de toute nature se trouvent toujours dans un état caractérisé par un même type de symétrie. Les particules dont le spin est entier (on les appelle *bosons*) constituent la classe de *particules symétriques*, alors que les particules possédant un spin demi-entier (appelées *fermions*) appartiennent à la classe de *particules antisymétriques*. Les photons, les mésons π, les deutons ($_1D^2$), les particules α ($_2He^4$) et d'autres particules composites contenant un nombre pair de fermions sont des bosons. Les électrons, les protons, les neutrons et toutes les particules contenant un nombre impair de particules énumérées (par exemple $_2He^3$) sont des fermions. Pour ces particules est valable le *principe de Pauli* (Pauli, 1925) déduit du principe d'indiscernabilité.

Pour un système composé de deux particules identiques en interaction faible, la fonction d'onde s'écrit

$$\Psi_{0ab}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, s_1', s_2') = [\psi_{0a}(\mathbf{r}_1)\,\psi_{0b}(\mathbf{r}_2) \pm \\ \pm \psi_{0a}(\mathbf{r}_2)\,\psi_{0b}(\mathbf{r})]\,\chi(s_1', s_2'). \quad (5.49)$$

Lorsque les deux particules ont un même spin, c'est-à-dire dans le cas de l'orientation parallèle des spins, la fonction d'onde $\chi(s_1', s_2')$ sera symétrique par rapport à la permutation des coordonnées de spin des deux particules (une telle fonction d'onde de spin peut être notée χ_{++} ou χ_{--}).

Quand il s'agit des fermions, la fonction d'onde complète Ψ de l'état stationnaire du système doit être antisymétrique par rapport à la permutation de toutes les coordonnées de deux particules (y compris les coordonnées de spin). Par suite, lorsque la fonction d'onde de spin $\chi(s_1', s_2')$ est symétrique, la fonction d'onde des coordonnées d'espace doit être antisymétrique [le signe « — » entre les crochets de l'expression (5.49)]. Si en outre les deux particules ont les mêmes nombres quantiques qui déterminent la forme de leurs fonctions de distribution selon les coordonnées, c'est-à-dire si $\psi_{0a} = \psi_{0b}$, la partie de la fonction d'onde qui dépend des coordonnées s'annule. Ceci signifie qu'une telle distribution selon les états quantiques de deux particules identiques — fermions — pour laquelle les deux états quantiques (a et b) sont identiques et occupés par des électrons ayant une même orientation des spins, ne se réalise pas dans la nature (*principe d'exclusion de Pauli*). Lorsque la fonction d'onde de spin est symétrique (spins parallèles), les fermions ne peuvent occuper que des états dont les nombres quantiques de coordonnées sont différents ($a \neq b$). Dans le cas des bosons (le signe « + » entre les crochets), le principe d'exclusion de Pauli disparaît : tout nombre de bosons peut se trouver dans un même état quantique et avoir des spins parallèles.

Les lois que nous venons de considérer se généralisent aisément à un système contenant N particules microscopiques identiques dont l'interaction peut être négligée. Soient $p_1, p_2, \ldots, p_N$ les numéros des états (pour deux particules ils étaient notés a et b) dans lesquels peuvent se trouver des particules distinctes (y compris dans les états identiques). L'ensemble de toutes les trois coordonnées d'espace (x, y, z) et de la projection de spin s sera désigné pour chaque particule par ζ (coordonnée spin-orbite). Alors, pour un système de bosons, la fonction d'onde symétrique $\Psi_{0S}(\zeta_1, \zeta_2, \ldots, \zeta_N)$ sera la somme des produits des fonctions d'onde spin-orbite $\psi_{p_1}(\zeta_1), \psi_{p_2}(\zeta_2), \ldots, \psi_{p_N}(\zeta_N)$, la sommation s'effectuant sur toutes les permutations possibles des indices des états $p_1, p_2, \ldots, p_N$. Il est évident qu'une telle somme aura la propriété d'une fonction d'onde symétrique. Dans ce cas, les nombres d'occupation des états spin-orbite à une particule peuvent être quelconques.

Pour un système contenant N fermions, la fonction d'onde antisymétrique Ψ_{0A} peut s'écrire sous la forme d'un déterminant (*déterminant de Slater*):

$$\Psi_{0A} = C_A \begin{vmatrix} \psi_{p_1}(\zeta_1) & \psi_{p_1}(\zeta_2) & \dots & \psi_{p_1}(\zeta_N), \\ \psi_{p_2}(\zeta_1) & \psi_{p_2}(\zeta_2) & \dots & \psi_{p_2}(\zeta_N), \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_{p_N}(\zeta_1) & \psi_{p_N}(\zeta_2) & \dots & \psi_{p_N}(\zeta_N), \end{vmatrix} \tag{5.50}$$

où C_A est le facteur de normalisation.

Si les fonctions d'onde spin-orbite $\psi_p(\zeta)$ sont orthonormées, $C_A = (N!)^{-1/2}$. On sait que la permutation de deux particules, correspondant à la permutation de deux colonnes du déterminant conduit au changement de son signe, ce qui signifie qu'un tel déterminant est réellement une fonction d'onde antisymétrique. Si parmi les numéros $p_1, p_2, \dots, p_N$ on rencontre deux numéros égaux, deux lignes du déterminant seront identiques et le déterminant sera donc identiquement nul. Ainsi, sous sa forme la plus générale, l'énoncé du principe d'exclusion de Pauli pour des fermions est le suivant: dans un système constitué de N fermions (par exemple, d'électrons) chaque état spin-orbite d'une particule unique $\psi_{p_i}(\zeta_i)$ ne peut être occupé que par un seul fermion (par exemple par un électron). En d'autres termes, deux fermions ayant même spin ne peuvent pas se rapprocher l'un de l'autre de manière à occuper une même cellule $(2\pi\hbar)^3$ de l'espace (p, q) quantifié si leurs fonctions d'onde se recouvrent fortement. Selon le principe de Pauli, le mouvement des fermions se trouve corrélé d'une manière déterminée et il existe entre les particules certaines interactions particulières qui ne se ramènent à aucune force connue en physique classique (pour plus de détails, voir § 5.4). Il va sans dire que dans des systèmes quantiques différents éloignés l'un de l'autre (atomes, molécules, etc.), lorsque les fonctions d'onde des particules ne se recouvrent pas ou se recouvrent faiblement, les fermions peuvent se trouver dans un même état quantique spin-orbite.

§ 5.3. Distribution de Fermi. Distribution de Bose

Statistique de Fermi-Dirac. — On peut maintenant établir les distributions suivant les valeurs des énergies pour des particules microscopiques qui obéissent ou non au principe de Pauli. La mécanique quantique relativiste montre que la statistique qui régit les particules est liée de façon univoque à leur spin. De même que lors de l'établissement de la distribution de Maxwell (v. § 5.1), nous supposerons que la distribution stationnaire s'établit par suite des interactions bipartielles entre les particules. Commençons notre étude par celle des fermions.

Le nombre de collisions $\delta\nu$ d'une certaine classe de telles particules sera proportionnel aux nombres dN_1, dN_2 de particules se trouvant dans des états initiaux et aux nombres $dZ_1'^*$, $dZ_2'^*$ d'états finaux libres, car le principe de Pauli interdit les passages des particules à des états finaux déjà occupés dN_1', dN_2':

$$\delta\nu = A_{1,2\to 1',2'}\, dN_1\, dN_2\, dZ_1'^*\, dZ_2'^*, \tag{5.51}$$

où $dZ_1'^* = dZ_1' - dN_1'$; $dZ_2'^* = dZ_2' - dN_2'$.

Le nombre de collisions inverses s'exprime par

$$\delta\nu = A_{1',2'\to 1,2}\, dN_1'\, dN_2'\, dZ_1^*\, dZ_2^*, \tag{5.52}$$

où $dZ_1^* = dZ_1 - dN_1$; $dZ_2^* = dZ_2 - dN_2$.

En égalant entre elles les deux expressions (5.51) et (5.52), on obtient

$$\frac{dN_1}{dZ_1^*}\frac{dN_2}{dZ_2^*} = \frac{dN_1'}{dZ_1'^*}\frac{dN_2'}{dZ_2'^*}. \tag{5.53}$$

Compte tenu de la loi de conservation de l'énergie lors des collisions bipartielles, qui est valable pour les particules de toute nature, on peut écrire

$$E_1 + E_2 = E_1' + E_2'. \tag{5.54}$$

En réitérant les mêmes raisonnements qu'au § 5.1, on obtient

$$\frac{dN}{dZ^*} = \frac{dN}{dZ - dN} = C'' \exp(-\varkappa E), \tag{5.55}$$

d'où

$$f_F(E) = \frac{dN}{dZ} = \frac{1}{C'''e^{\varkappa E} + 1}, \tag{5.56}$$

où $C''' = 1/C''$ est un facteur, indépendant de E, qui peut être déterminé de la même manière que le facteur C' au § 5.1.

Si le nombre de particules dans tout l'intervalle considéré des énergies est beaucoup plus petit que le nombre d'états disponibles ($dN \ll dZ$), la fonction de Fermi (5.56) se confond avec la distribution classique de Gibbs (5.16), où le paramètre $\varkappa = 1/kT$. L'expression (5.56) peut donc s'écrire sous la forme

$$f_F(E) = \frac{1}{C''' \exp(E/kT) + 1}. \tag{5.57}$$

Le facteur C''' s'écrit généralement sous la forme

$$C''' = \exp(-E_F/kT), \tag{5.58}$$

où E_F est une constante pour un système quantique donné que l'on appelle *potentiel chimique* ou *niveau de Fermi*.

Compte tenu de la formule (5.58), on peut mettre la fonction de distribution (5.57) sous la forme

$$f_F(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{kT}}+1}. \tag{5.59}$$

Cette distribution des particules microscopiques suivant les énergies est connue sous le nom de *distribution de Fermi* (ou de *distribution de Fermi-Dirac*) [1]. Dans le cas de $E_F > 0$ le potentiel chimique a une interprétation physique simple: pour $E = E_F$ on a

$$f_F(E_F) = dN/dZ = 1/2. \tag{5.60}$$

Ainsi, E_F est l'énergie d'un système pour laquelle la densité d'occupation des états est égale à 1/2. Pour $E > E_F$ on a $(dN/dZ) < 1/2$ et pour $E < E_F$, $(dN/dZ) > 1/2$. La valeur de E_F peut se déterminer par la condition de normalisation de la fonction de distribution:

$$\int_0^\infty f_F(E)\, dZ_E = N_0, \tag{5.61}$$

où N_0 est le nombre total de particules dans le système.

Pour les électrons de conduction dans un cristal à réseau cubique de volume 1 m^3, le nombre d'états quantiques $g(E)\,dE$ dans l'intervalle des énergies comprises entre E et $E + dE$, compte tenu du spin de la particule [v. formule (8.28)], est égal à

$$dZ_E = g(E)\,dE = (4\pi/h^3)\,(2m_i)^{3/2}\sqrt{E}\,dE. \tag{5.62}$$

En introduisant l'expression (5.62) dans (5.61), on obtient

$$E_F = \frac{h^2}{8m_i e_i}\left(\frac{3N_0}{\pi}\right)^{2/3}. \tag{5.63}$$

Pour un système d'électrons dans les métaux ($N_0 \sim 10^{28}$ m^{-3}) par exemple, on a $E_F = 3$ à 15 eV.

La différence la plus grande entre la distribution de Maxwell et celle de Fermi se manifeste lorsque l'occupation des états quantiques est presque complète ($dN \approx dZ$). Comme le montre l'expression (5.56), dans ce cas $C'' = \exp(-E_F/kT) \ll 1$, c'est-à-dire que

$$E_F \gg kT. \tag{5.64}$$

A la température ordinaire, $kT \approx 0{,}01$ eV, à $T = 3000$ K, $kT \approx 0{,}25$ eV (1 eV $\sim$ 11 600 K). Ceci signifie que pour un système

[1] La statistique de Fermi-Dirac a été proposée en 1926. Fermi l'a proposée pour les électrons, et Dirac l'a généralisée en mettant en évidence la liaison entre cette statistique et la mécanique quantique.

d'électrons dans les métaux la condition (5.64) est toujours satisfaite. C'est le cas dit du *gaz fortement dégénéré*. L'allure de la fonction $f_F(E)$ est montrée sur la fig. 5.3, *a*. Pour des énergies $E < E_F$ telles que $|E - E_F| \gg kT$, $\exp[(E - E_F)/kT] \to 0$, c'est-à-dire que $f_F(E) \to 1$. Pour des énergies $E > E_F$ telles que $|E - E_F| \gg kT$, $\exp[(E - E_F)/kT] \to \infty$, c'est-à-dire que $f_F(E) \to 0$. Une décroissance brusque de la fonction $f_F(E)$ se produit dans un intervalle étroit d'énergies où $(E - E_F) \approx kT$. La fig. 5.3, *b* représente l'allure de la fonction dN/dE qui caractérise la densité d'occupation des états :

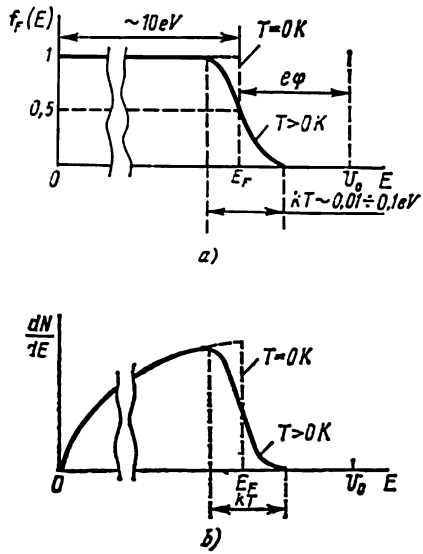


Fig. 5.3

$$\frac{dN}{dE} = g(E) f_F(E) = \frac{4\pi}{h^3}(2m_i)^{3/2} \frac{\sqrt{E}}{e^{\frac{E-E_F}{kT}} + 1} \qquad (5.65)$$

Statistique de Bose-Einstein. — Dans le cas des bosons, la présence de l'une des particules dans un certain état quantique crée pour l'autre une probabilité accrue de se trouver dans le même état. Cette aptitude des bosons à s'associer, c'est-à-dire à passer aux états les plus peuplés est liée pour des photons par exemple au phénomène d'émission stimulée (v. § 4.3). Compte tenu de ce phénomène, le nombre de collisions directes est égal à

$$\delta\nu = A_{1,2\to 1',2'}\, dN_1\, dN_2\, dZ_1'^{**}\, dZ_2'^{**}, \qquad (5.66)$$

où $dZ_1'^{**} = dZ_1' + dN_1'$; $dZ_2'^{**} = dZ_2' + dN_2'$.

Le nombre de collisions inverses s'exprime par

$$\delta\nu' = A_{1',2'\to 1,2}\, dN_1'\, dN_2'\, dZ_1^{**}\, dZ_2^{**}, \qquad (5.67)$$

où $dZ_1^{**} = dZ_1 + dN_1$; $dZ_2^{**} = dZ_2 + dN_2$.

En égalant entre elles les expressions (5.66) et (5.67) et en réitérant les raisonnements qui précèdent, on obtient

$$f_B(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_B}{kT}} - 1}. \qquad (5.68)$$

Ici, E_B est le potentiel chimique des bosons qui se détermine par la condition de normalisation de la fonction $f_B(E)$.

Pour des particules dont le nombre n'est pas constant (photons, phonons, etc.), $E_B = 0$. Le rapprochement entre (5.68) et les formules (4.20) et (4.66) montre que pour $E_B = 0$, $f(E_i) = \langle n \rangle_{\omega i}$, où i est le numéro de l'état de la particule; $\langle n \rangle_{\omega i}$, le nombre moyen de particules dans un état donné.

Si la condition $E_B > 0$ était réalisée, on aurait pour $E_i = E_B \exp[(E_i - E_B)/kT] = 1$ et $f_B \equiv \langle n \rangle_{\omega i} \to \infty$. Pour $E_B < 0$ la quantité $\langle n \rangle_{\omega i}$ serait négative pour certains états i, ce qui est impossible suivant la signification physique de la fonction $f_B(E_i)$. En posant $E_B = 0$ et $E = \hbar\omega$, on peut récrire la fonction (5.68) sous la forme

$$\langle n \rangle_\omega = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}, \tag{5.69}$$

ce qui se confond avec l'expression (4.20) donnant le nombre moyen de photons dans un type d'oscillations donné. Pour $\hbar\omega \ll kT$ la formule (5.69) donne

$$\langle n \rangle_\omega \approx kT/\hbar\omega. \tag{5.70}$$

Si l'on néglige dans (5.69) les transitions stimulées, c'est-à-dire l'unité devant l'exponentielle (approximation justifiable quand $\hbar\omega \quad kT$), cette formule se confond avec la distribution canonique (5.16) (v. § 5.1).

A basse température, le gaz de bosons a la propriété de se condenser. Cette propriété est à l'origine des phénomènes tels que la superfluidité de l'hélium liquide, la condensation en « gouttes » des excitons dans les semi-conducteurs et autres (v. chap. 8 et 9).

§ 5.4. Interactions d'échange. Nature de la liaison homopolaire

La dégénérescence de permutation et le principe d'indiscernabilité des particules identiques permettent non seulement d'interpréter la nature physique du principe d'exclusion de Pauli et d'établir les lois fondamentales de la statistique quantique mais également d'expliquer la nature des forces d'échange, de la liaison chimique des atomes dans les molécules et d'examiner la théorie de la valence.

Atome d'hélium. — Considérons le système atomique le plus simple à deux électrons qui est l'atome d'hélium. L'énergie potentielle de chacun des électrons s'exprime par

$$U(\mathbf{r}_1) = U_0(\mathbf{r}_1) + \Delta U = -\frac{2e^2}{r_1} + \frac{e^2}{r_{12}}. \tag{5.71}$$

où r_1 est la distance de l'électron au noyau; r_{12} la distance entre les électrons (fig. 5.4, *a*).

En première approximation, l'interaction entre les électrons peut être considérée comme une faible perturbation : $\Delta U \ll U_0$, c'est-à-dire $(r_1/2r_{12}) \ll 1$. A cette approximation, l'énergie de l'atome est égale à la somme des énergies des électrons dans le champ du noyau de charge $Z = 2$, en d'autres termes, cet état est doublement dégénéré par suite de l'indiscernabilité des électrons :

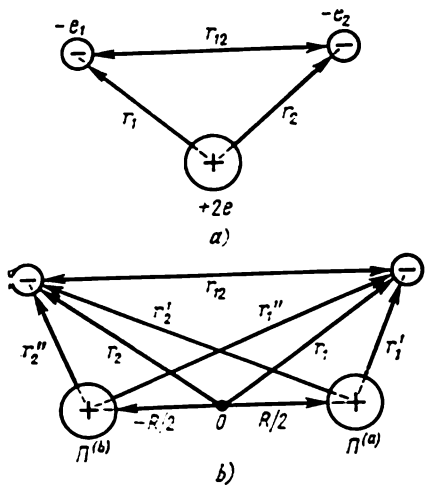


Fig. 5.4

$$E_0^{(ab)} = E^{(a)} + E^{(b)} = -\frac{2m_0e^4}{\hbar^2}\left(\frac{1}{n_a^2}+\frac{1}{n_b^2}\right), \qquad (5.72)$$

où $n_a = n_1$, $n_b = n_2$ sont les nombres quantiques des états qui peuvent être occupés par les électrons.

Comme il a été établi au § 5.2, l'état d'un système contenant deux électrons en interaction faible, qui ne peuvent se trouver que dans deux états quantiques a et b, se décrit, compte tenu du principe d'indiscernabilité, par une fonction d'onde de la forme

$$\Psi_{0ab}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{0a}(\mathbf{r}_1)\psi_{0b}(\mathbf{r}_2) \pm \psi_{0a}(\mathbf{r}_2)\psi_{0b}(\mathbf{r}_1)]. \qquad (5.73)$$

L'interaction entre électrons peut être prise en compte à l'aide de la théorie des perturbations (v. § 3.15). L'énergie coulombienne de répulsion mutuelle $\Delta U = e^2/r_{12}$ est considérée dans ce cas comme « potentiel perturbateur ». La dégénérescence est levée, c'est-à-dire que le niveau d'énergie $E_0^{(ab)}$ se décompose :

$$E^{(ab)} = E_0^{(ab)} + \Delta E^{(ab)}. \qquad (5.74)$$

Ici,

$$\Delta E^{(ab)} = \int\int_{-\infty}^{\infty} \psi_{0ab}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\,\Delta U\,\psi_{0ab}^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\,d\tau_1\,d\tau_2. \qquad (5.75)$$

En introduisant (5.73) dans (5.75), on obtient

$$\Delta E^{(ab)} = \frac{1}{2}\int\int_{-\infty}^{\infty} [\psi_0^{(a)}(\mathbf{r}_1)\psi_0^{(a)*}(\mathbf{r}_1)\psi_0^{(b)}(\mathbf{r}_2)\psi_0^{(b)*}(\mathbf{r}_2) +$$

$$+ \psi_0^{(a)}(\mathbf{r}_2)\psi_0^{(a)*}(\mathbf{r}_2)\psi_0^{(b)}(\mathbf{r}_1)\psi_0^{(b)*}(\mathbf{r}_1)]\frac{e^2}{r_{12}}d\tau_1\,d\tau_2 \pm$$

$$\pm \frac{1}{2} \int\int_{-\infty}^{\infty} [\psi_0^{(a)}(\mathbf{r}_1)\, \psi_0^{(b)*}(\mathbf{r}_1)\, \psi_0^{(b)}(\mathbf{r}_2)\, \psi_0^{(a)*}(\mathbf{r}_2) +$$

$$+ \psi_0^{(a)}(\mathbf{r}_2)\, \psi_0^{(b)}(\mathbf{r}_2)\, \psi_0^{(a)*}(\mathbf{r}_1)\, \psi_0^{(b)*}(\mathbf{r}_1)] \frac{e^2}{r_{12}} d\tau_1\, d\tau_2. \qquad (5.76)$$

Si les électrons n'étaient pas indiscernables, la première intégrale dans l'expression (5.76) pourrait se mettre sous la forme

$$C = \frac{1}{2} \int\int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{r_{12}} [ew^{(a)}(\mathbf{r}_1)\, d\tau_1 ew^{(b)}(\mathbf{r}_2)\, d\tau_2 + ew^{(a)}(\mathbf{r}_2)\, d\tau_2 ew^{(b)}(\mathbf{r})\, d\tau_1]. \qquad (5.77)$$

Elle est appelée *intégrale de Coulomb* parce qu'en termes de la physique classique elle caractérise l'énergie de l'interaction coulombienne de deux « nuages électroniques » « étendus » sur l'espace occupé par l'atome avec des probabilités de présence des électrons données par les expressions

$$w^{(a)}(\mathbf{r}_1) = |\psi_0^{(a)}(\mathbf{r}_1)|^2, \quad w^{(b)}(\mathbf{r}_2) = |\psi_0^{(b)}(\mathbf{r}_2)|^2,$$
$$w^{(a)}(\mathbf{r}_2) = |\psi_0^{(a)}(\mathbf{r}_2)|^2 \text{ et } w^{(b)}(\mathbf{r}_1) = |\psi_0^{(b)}(\mathbf{r}_1)|^2.$$

La quantité $ew(\mathbf{r})\, d\tau = dq$ traduit la partie de la charge électronique concentrée dans le volume $d\tau$. L'expression de l'intégrale coulombienne (5.77) peut donc se récrire sous la forme suivante:

$$C = \frac{1}{2} \int\int_{-\infty}^{\infty} \frac{dq_1^{(a)}\, dq_2^{(b)} + dq_2^{(a)}\, dq_1^{(b)}}{r_{12}}. \qquad (5.78)$$

Le rapprochement entre (5.77) et (5.78) montre que $C > 0$. La seconde intégrale figurant dans (5.76) est notée A et appelée *intégrale d'échange*. Elle n'est pas susceptible d'une interprétation physique simple comme c'est le cas de l'intégrale C. Mais on doit avoir en vue que la division de l'énergie de l'atome $\Delta E^{(ab)}$ en une partie coulombienne (C) et une partie d'échange (A) est arbitraire parce que, les électrons étant indiscernables (interchangeables), l'intégrale C ne peut pas être considérée comme purement coulombienne. C'est seulement la somme

$$\Delta E^{(ab)} = C \pm A, \qquad (5.79)$$

qui a une signification physique.

Quand la fonction d'onde des coordonnées $\Psi_{0C}^{(ab)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ est symétrique, cette expression doit avoir le signe plus, et lorsque la fonction d'onde $\Psi_{0A}^{(ab)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ est antisymétrique, le signe moins. Ainsi on a

$$E_C^{(ab)} = E_0^{(ab)} + C + A, \qquad (5.80)$$
$$E_A^{(ab)} = E_0^{(ab)} + C - A. \qquad (5.81)$$

Puisque la fonction d'onde complète des électrons (compte tenu du spin) est toujours antisymétrique, la fonction d'onde symétrique $\Psi_{0\,C}^{(ab)}$ correspond à la fonction d'onde antisymétrique $\chi_A(s_1, s_2)$, et la fonction d'onde antisymétrique $\Psi_{0A}^{(ab)}$ à la fonction d'onde symétrique $\chi_C(s_1, s_2)$. Dans le premier cas les spins des deux électrons dans l'atome d'hélium sont antiparallèles (*parahélium*), dans le second cas, ils sont parallèles (*orthohélium*). Comme l'intégrale d'échange $A > 0$, il résulte des expressions (5.80) et (5.81) que dans l'atome d'hélium $\Delta E_C^{(ab)} > \Delta E_A^{(ab)}$. La différence d'énergie entre le parahélium et l'orthohélium $E_C^{(ab)} - E_A^{(ab)} = 2A$.

L'interaction d'échange est un phénomène purement quantique dû à l'indiscernabilité des particules identiques et à l'impossibilité, en principe, de répartir les électrons suivant des états d'énergie distincts. Si les électrons étaient discernables, c'est-à-dire si la fonction d'onde était de la forme $\Psi_0^{(ab)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_0^{(a)}(\mathbf{r}_1)\,\psi_0^{(b)}(\mathbf{r}_2)$, alors $A = 0$.

Jusqu'ici nous avons supposé que $\Delta U \ll U_0$. Or, en réalité l'énergie d'interaction des électrons, l'un avec l'autre et avec le noyau, est d'un même ordre de grandeur (de l'ordre de grandeur de la différence d'énergie entre des états de nombres quantiques différents). La quantité ΔU est donc grande par rapport à l'énergie magnétique supplémentaire due à l'interaction spin-orbite (J_a) et à l'interaction spin-spin (S_a) (v. § 6.2). Ceci signifie que la contribution principale au terme correctif $\Delta E^{(ab)}$ à ajouter à l'énergie est apportée précisément par l'énergie d'échange et non par l'énergie liée au spin, bien que c'est justement l'*orientation relative des spins* qui détermine la valeur de $\Delta E^{(ab)}$.

Molécule d'hydrogène. — La molécule H_2 contient elle aussi deux électrons mais diffère de l'atome He par ce que chacun des électrons se déplace non pas dans le champ coulombien d'un seul noyau, pourvu de symétrie sphérique, mais dans le champ à symétrie axiale de deux protons dont la distance R est variable. Plaçons l'origine des coordonnées sur l'axe x au milieu entre les deux protons (fig. 5.4, *b*). Alors le premier proton $\Pi^{(a)}$ aura comme coordonnées $(R/2, 0, 0) = +\mathbf{R}/2$, et le second $\Pi^{(b)}$, $(-R/2, 0, 0) = -\mathbf{R}/2$. L'expression de l'énergie potentielle mutuelle des électrons et des protons dans la molécule peut s'écrire sous la forme

$$U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{R}) = -e^2\left(\frac{1}{r_1'} + \frac{1}{r_2'} + \frac{1}{r_1''} + \frac{1}{r_2''} - \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{R}\right). \quad (5.82)$$

En introduisant des coordonnées sans dimensions $\rho_1' = r_1'/r_B$, $\rho_1'' = r_1''/r_B$, $\rho_{12} = r_{12}/r_B$, $\rho_{ab} = R/r_B$, etc., récrivons l'expression (5.82) sous la forme

$$U(\rho_1, \rho_2, \rho_{ab}) = -\frac{e^2}{r_B}\left(\frac{1}{\rho_1'} + \frac{1}{\rho_1''} + \frac{1}{\rho_2'} + \frac{1}{\rho_2''} - \frac{1}{\rho_{12}} - \frac{1}{\rho_{ab}}\right). \quad (5.83)$$

Si $R \gg r_B$, les « nuages électroniques » sont localisés essentiellement au voisinage de chacun des protons $\Pi^{(a)}$ et $\Pi^{(b)}$. On a alors $\rho_1' \approx 1$ et $\rho_2'' \approx 1$, tandis que ρ_1'', ρ_2', ρ_{12} et ρ_{ab} sont beaucoup plus grands que l'unité. Ce cas correspond à un état de la molécule H_2 où elle est voisine de la dissociation en atomes. Désignons l'énergie potentielle dans un tel état par

$$U_0(\rho_1, \rho_2, \rho_{ab}) = -\frac{e^2}{r_B}\left(\frac{1}{\rho_1'} + \frac{1}{\rho_2''}\right). \tag{5.84}$$

La quantité

$$\Delta U'(\rho_{ab}) = -\frac{e^2}{r_B}\left(\frac{1}{\rho_1''} + \frac{1}{\rho_2'} - \frac{1}{\rho_{12}} - \frac{1}{\rho_{ab}}\right) \tag{5.85}$$

peut être considérée comme une perturbation de l'énergie du système considéré. Quand $\rho_{ab} \to \infty$, $\Delta U'(\rho_{ab}) \to 0$ et les fonctions d'onde décrivant les états des électrons dans le système représentent la fonction d'onde de l'atome d'hydrogène. Pour l'état fondamental ($n = 1$, $l = 0$, $m = 0$), c'est une fonction de ρ qui décroît suivant une loi exponentielle [v. formule (3.282) et Tabl. 3.2 au § 3.12]. Compte tenu de la dégénérescence de permutation et du principe d'indiscernabilité, la partie dépendant des coordonnées de la fonction d'onde décrivant le système constitué de deux atomes d'hydrogène en interaction faible s'écrit en première approximation

$$\Psi_0^{(ab)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{R}) = N_\pm[\psi_a(1)\psi_b(2) \pm \psi_a(2)\psi_b(1)] =$$
$$= N_\pm\left[e^{-\frac{1}{2}(\rho_1^{(a)}+\rho_2^{(b)})} \pm e^{-\frac{1}{2}(\rho_1^{(a)}+\rho_2^{(b)})}\right], \tag{5.86}$$

où $N_\pm$ est le facteur de normalisation différent de $1/\sqrt{2}$ du fait de la non-orthogonalité des fonctions d'onde ψ_a et ψ_b.

Introduisons une *intégrale* dite *de superposition* et définie par

$$S = \int\int_{-\infty}^{\infty} \psi_a(1)\psi_b(1)\psi_a(2)\psi_b(2)\,d\tau_1\,d\tau_2 \leqslant 1, \tag{5.87}$$

ce qui permet d'obtenir pour $N_\pm$ les expressions suivantes:

$$N_+ = 1/\sqrt{2(1+S)}, \tag{5.88}$$

$$N_- = 1/\sqrt{2(1-S)}. \tag{5.89}$$

Comme le montre la relation (5.87), l'intégrale S caractérise le recouvrement des fonctions de distribution des électrons dans la molécule, c'est-à-dire le degré de « mise en commun » des électrons. Dans ces conditions, l'énergie du système est en première approximation voisine de la somme des énergies des électrons dans l'état fondamental ($n = 1$) des atomes d'hydrogène:

$$E_0^{(ab)} = 2E_1 = -\frac{m_0 e^4}{\hbar^2} \tag{5.90}$$

A l'approximation du deuxième ordre, de même que dans le cas de l'atome d'hydrogène considéré plus haut, l'interaction entre les différentes parties du système lève la double dégénérescence de l'état du système, c'est-à-dire conduit à la décomposition de l'énergie

$$E^{(ab)} = E_0^{(ab)} + \Delta E', \tag{5.91}$$

où

$$\Delta E' = \int\int_{-\infty}^{\infty} W^{(ab)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{R})\, \Delta U'(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{R})\, d\tau_1\, d\tau_2. \tag{5.92}$$

En introduisant dans (5.92) la valeur de $\Delta U'$ tirée de (5.85) et $W^{(ab)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{R}_1) = |\Psi_0^{(ab)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{R})|^2$ donnée par (5.86), on peut, de même que pour l'atome He, ramener l'intégrale (5.92) à la somme de deux intégrales: coulombienne et d'échange:

$$\Delta E'(R) = \frac{C' \pm A'}{1 \pm S}, \tag{5.93}$$

où C' est l'énergie potentielle mutuelle des électrons de la molécule H_2 « étendus » dans l'espace, dont la valeur dépend de R; A' la contribution quantique à cette énergie, liée à l'indiscernabilité des électrons (énergie d'« échange »).

Le signe « + » correspond à la fonction d'onde symétrique Ψ_{0C} et le signe « — », à la fonction d'onde antisymétrique Ψ_{0A}:

$$\Delta E'_C = \frac{C' + A'}{1 + S} < 0, \tag{5.94}$$

$$\Delta E'_A = \frac{C' - A'}{1 - S} > 0. \tag{5.95}$$

Les calculs montrent que dans le cas de la molécule H_2 les deux intégrales (C' et A') ont des valeurs négatives et telles que $|A'| > |C'|$ pour toutes les valeurs de R. Par conséquent, $\Delta E'_C < 0$ et $\Delta E'_A > 0$. A la première condition correspond un état stable de la molécule (liaison « chimique » entre les atomes), et à la seconde, l'absence de liaison entre les atomes [1]. Les résultats du calcul de $\Delta E'_C(\rho_{ab})$ et $\Delta E'_A(\rho_{ab})$ sont représentés sur la fig. 5.5. On voit que lorsque $\rho_{ab} = R/r_B$ diminue, $\Delta E'_A$ décroît de façon monotone (courbe *1*). La courbe de $\Delta E'_C$ (courbe *2*) présente un certain minimum d'énergie lors du rapprochement des atomes pour une certaine distance d'équilibre entre les protons $\rho^0_{ab} = R_0/r_B$. La valeur de $R_0 \approx 0{,}076$ nm. A l'état lié, la partie dépendant des coordonnées de

---

[1] Quand la fonction d'onde des coordonnées est antisymétrique (par la suite cet état de la molécule H_2 sera notée $^3\Sigma_u^+$), la courbe $\Delta E(R)$ comporte tout de même un minimum aplati et très peu profond dû à l'*attraction de Van der Waals* entre les atomes pour de fortes valeurs de R. C'est le résultat de l'interaction des moments dipolaires stimulés, une sorte de « dernière chance » qui reste aux atomes de se lier entre eux lorsque leurs couches électroniques ne se recouvrent pratiquement pas. On peut montrer que dans ces conditions la force d interaction est inversement proportionnelle à R^7 (London, 1928).

la fonction d'onde est une fonction symétrique des coordonnées, donc, la fonction d'onde de spin χ (s_1, s_2) doit être antisymétrique. Ainsi, les molécules ne se forment à partir des atomes que si les spins des électrons de valence responsables de la liaison considérée sont antiparallèles.

Liaisons homopolaire et hétéropolaire. — Dans le cas de la *liaison homopolaire* (appelée encore *liaison de covalence* ou *covalente*), seules les paires d'électrons dont les spins sont antiparallèles peuvent « agglutiner » les atomes en molécules. Chacun des électrons d'une telle paire n'appartient plus à un seul des atomes de la molécule.

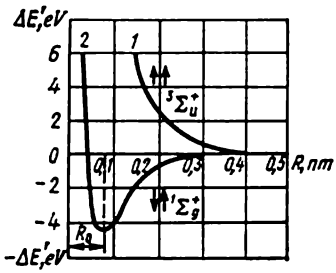


Fig. 5.5

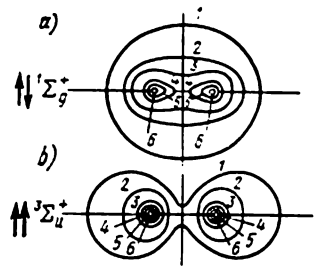


Fig. 5.6

Dans l'état stationnaire les fonctions de distribution des électrons sont « étendues » sur tout l'espace occupé par la molécule, c'est-à-dire que les deux électrons sont « mis en commun » et appartiennent à l'ensemble de la molécule.

Les interactions d'échange possèdent la propriété de saturation. C'est ainsi par exemple que lorsqu'un troisième atome d'hydrogène s'approche d'une molécule H_2, la formation d'une molécule à trois atomes ne se produit pas parce que les deux états quantiques fondamentaux de la molécule H_2 sont déjà occupés par les électrons. Le troisième électron doit occuper dans l'atome d'hydrogène un état plus énergétique $2s$, ce qui est impossible. La physique classique n'a pas pu expliquer la nature des forces homopolaires, leur particularité « mystérieuse » de se saturer.

La *valence de l'atome* d'un élément chimique donné est liée au nombre d'électrons dans la couche extérieure qui peuvent se combiner en paires avec des électrons de la couche extérieure d'un autre atome avec lequel il entre en réaction. Lorsque les atomes se réunissent en molécules, les valences des atomes se saturent mutuellement et les spins des électrons se compensent mutuellement. La valence chimique d'un atome est égale au double spin de l'atome à l'état fondamental ou excité, c'est-à-dire qu'elle dépend pour un seul et même atome de l'état quantique qu'il occupe. Par exemple, suivant son degré d'excitation un atome de chlore peut être de valence un, trois, cinq et sept. Les atomes de gaz nobles sont de valence nulle,

parce que leur spin à l'état fondamental est nul et le premier état excité est séparé de l'état fondamental par une grande distance énergétique.

Dans le cas de la liaison homopolaire, la distribution de la densité de charge électrique dans les molécules a un caractère substantiellement non sphérique. C'est ainsi par exemple que dans la molécule H_2 à l'état stable, le « nuage électronique » est concentré principalement entre les protons (fig. 5.6, *a*) et, à l'état instable, en dehors de cette région (fig. 5.6, *b*). La région de l'espace occupée de préférence par une seule paire d'électrons s'appelle *orbitale moléculaire* ou *cellule*.

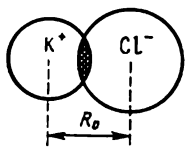


Fig. 5.7

Dans le cas d'une *liaison* dite *hétéropolaire* (ou *ionique*) tous les électrons de valence passent d'un atome à l'autre. Les ions qui en résultent s'attirent avec une force proportionnelle à leurs charges qui sont numériquement égales (en unités *e*) à la valence de l'atome. L'attraction électrostatique des ions est limitée par la répulsion des couches électroniques qui se recouvrent, cette répulsion étant due au principe de Pauli (fig. 5.7). A remarquer que la différence entre les types homopolaire et hétéropolaire de liaison est de caractère purement quantitatif. Il existe des variantes intermédiaires lorsque les molécules ioniques (par exemple, MgO) comportent une certaine liaison de covalence. Et inversement, lorsqu'un électron se situe dans l'orbitale moléculaire plus près de l'un des atomes, la liaison est essentiellement de caractère ionique. La liaison de covalence est caractéristique de toutes les molécules organiques et de nombreuses molécules inorganiques.

§ 5.5. Résolution de l'équation de Schrödinger pour un système de deux puits de potentiel rectangulaires

Un système de deux puits de potentiel rectangulaires constitue le modèle unidimensionnel le plus simple d'une molécule biatomique (fig. 5.8, *a*). Le champ réel est plus voisin d'une superposition de deux puits de potentiel coulombiens (fig. 5.8, *b*). Si l'on ne considère que le comportement d'un seul électron dans un tel système, ceci correspondra au modèle le plus simple d'un ion moléculaire (par exemple, H_2^+). Plaçons l'origine des coordonnées au centre du système, dans la région *3* de la barrière de potentiel entre les puits. L'énergie potentielle sera comptée à partir du fond du puits. Dans le cas d'une particule liée ($E < U_0$) les solutions de l'équation de Schrödinger

$$d^2\psi_0/dx^2 + (2m_{0e}/\hbar^2)\,[E - U(x)]\,\psi_0 = 0 \qquad (5.96)$$

sont connues pour chacune des cinq régions différentes de variation de $U(x)$. Elles sont indiquées dans le Tableau 5.1. La fonction d'onde

Tableau 5.1

Numéro de la région	Limites de variation des coordonnées	Energie potentielle	Fonction d'onde des coordonnées
1	$x < -(b/2+d)$	U_0	$A_1e^{\beta x}+B_1e^{-\beta x}=Ae^{\beta x}$
2	$-(b/2)+d < x < -b/2$	0	$A_2e^{i\alpha x}+B_2e^{-i\alpha x}=$ $=A_2\cos(\alpha x+\varphi_1)$
3	$-b/2 < x < +b/2$	U_0	$A_3e^{\beta x}+B_3e^{-\beta x}$
4	$b/2 < x < (b/2)+d$	0	$A_4e^{i\alpha x}+B_4e^{-i\alpha x}=$ $=\pm A_2\cos(\alpha x-\varphi_2)$
5	$x > (b/2)+d$	U_0	$A_5e^{\beta x}+B_5e^{-\beta x}=B_5e^{-\beta x}$

étant finie pour $x = \pm\infty$, on a $B_1 = A_5 = 0$, c'est-à-dire qu'à l'extérieur des puits de potentiel la fonction d'onde est une exponentielle dont l'exposant $\beta = \sqrt{2m_{0e}(U_0 - E)}/\hbar$. Par raison de

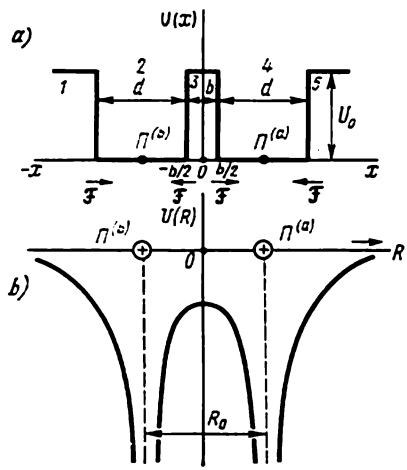


Fig. 5.8

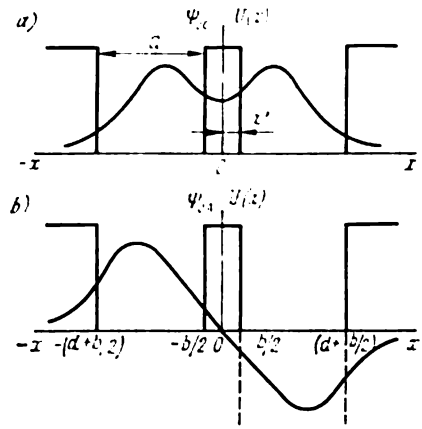


Fig. 5.9

symétrie du champ de force, les constantes A_2 et B_2, A_4 et B_4 ne peuvent différer l'une de l'autre que par le signe. Ainsi, dans les régions *2* et *4* la fonction d'onde peut représenter des parties de cosinusoïdes ($\varphi_{1,2} = 0$) ou de sinusoïdes ($\varphi_{1,2} = \pi/2$) ayant une cer-

taine longueur d'onde $\lambda = 2\pi/\alpha = h/\sqrt{2m_{0e}E}$. Le champ de force étant symétrique par rapport au point $x = 0$, la fonction de distribution $w(x)$ de la particule (de l'électron par exemple) doit être une fonction des coordonnées symétrique. Par conséquent, les fonctions d'onde $\psi_0(x)$ peuvent être par rapport à $x = 0$ soit symétriques (paires), soit antisymétriques (impaires). Les courbes représentatives de ces fonctions sont montrées sur les fig. 5.9, *a* et *b* respectivement. Elles correspondent à l'état fondamental de la particule (de nombre quantique $n = 1$). Si la fonction d'onde est symétrique, pour la région *3* on a $A_3 = B_3$ et

$$\psi_{0C} = A_3 (e^{\beta x} + e^{-\beta x}). \tag{5.97}$$

C'est surtout cette partie de la fonction d'onde qui est responsable de la liaison entre les puits de potentiel.

Quand la fonction d'onde est antisymétrique, $A_3 = -B_3$ et la fonction d'onde pour la région *3* s'écrit

$$\psi_{0A} = A_3 (e^{\beta x} - e^{-\beta x}). \tag{5.98}$$

Calculons la pente relative de décroissance de la fonction d'onde $\psi_0(x)$ à gauche ($x < b/2$) et à droite ($x > d + b/2$) de la frontière de chacun des puits de potentiel. Introduisons une nouvelle coordonnée

$$x' = (b/2) - x, \tag{5.99}$$

c'est-à-dire

$$x = (b/2) - x'. \tag{5.99a}$$

Compte tenu de (5.99), les expressions (5.97) et (5.98) peuvent s'écrire sous la forme

$$\psi_0(x') = A_3 e^{\beta b/2} (e^{-\beta x'} \pm e^{-\beta b} e^{\beta x'}). \tag{5.100}$$

En dérivant $\psi_0(x')$ par rapport à x', on obtient

$$\frac{d\psi_0}{dx'} = -\beta A_3 e^{\beta b/2} (e^{-\beta x'} \mp e^{-\beta b} e^{\beta x'}). \tag{5.101}$$

Entre parenthèses, le signe « — » correspond à la fonction ψ_{0C} et le signe « + » à la fonction ψ_{0A}. Ainsi la pente relative de décroissance de la fonction d'onde dans l'intervalle compris entre les puits de potentiel est donnée par l'expression

$$\frac{1}{\psi_0}\frac{d\psi_0}{dx'} = -\beta \frac{e^{-\beta x'} \mp e^{-\beta (b - x')}}{e^{-\beta x'} \pm e^{-\beta (b - x')}}. \tag{5.102}$$

Pour $x' = 0$ (c'est-à-dire près de la frontière intérieure du puits, pour $x = b/2$) on a

$$\left(\frac{1}{\psi_0}\frac{d\psi_0}{dx'}\right)_{x'=0} = -\beta \frac{1 \mp e^{-\beta b}}{1 \pm e^{-\beta b}}. \tag{5.103}$$

Comme le montrent la première et la cinquième lignes du Tableau 5.1, à droite du point $x = d + b/2$ [ou à gauche du point $-(d + b/2)$] la pente relative de décroissance de la fonction d'onde a pour valeur

$$\left(\frac{1}{\psi_0}\frac{d\psi_0}{dx}\right)_{x=d+b/2} = -\beta. \tag{5.104}$$

Dans le cas de la fonction d'onde symétrique l'expression (5.103) donne $(1 - e^{\beta b})/(1 + e^{-\beta b}) < 1$. Ceci explique pourquoi la pente de la courbe représentative de la fonction d'onde $\psi_{0C}(x)$ est plus grande près de la frontière extérieure du puits de potentiel du côté de $x > d + b/2$ que près de sa frontière intérieure du côté de $x < b/2$:

$$\left|\frac{1}{\psi_{0C}}\frac{d\psi_{0C}}{dx'}\right|_{x'=0} < \beta. \tag{5.105}$$

Dans le cas de la fonction d'onde antisymétrique la situation s'inverse:

$$\left|\frac{1}{\psi_{0A}}\frac{d\psi_{0A}}{dx'}\right|_{x'=0} > \beta. \tag{5.106}$$

Puisque $\beta = \sqrt{2m_{0e}(U_0 - E)}/\hbar$, nous pouvons conclure de ce qui précède que pour la fonction d'onde symétrique $\psi_{0C}(x)$ la présence d'un deuxième puits de potentiel au voisinage du premier conduit à la même variation de l'allure de la fonction d'onde près de la frontière intérieure du puits $\pm b/2$ que celle provoquée par une baisse de la hauteur de la barrière de potentiel U_0 sur l'une des frontières d'un puits de potentiel asymétrique. Comme d'un autre côté

$$\frac{1}{\psi_0}\left(\frac{d\psi_0}{dx}\right)_{x=(b/2)+d} = \pm\,\alpha\,\mathrm{tg}\,\alpha\left(\frac{b}{2}+d\right), \tag{5.107}$$

à une plus faible valeur de β dans (5.104) correspond, pour une largeur donnée d du puits, une plus faible valeur de $\alpha = 2\pi/\lambda$, c'est-à-dire une plus grande valeur de λ. Par contre, dans le cas de la fonction d'onde antisymétrique, une augmentation de β entraîne une augmentation de α et donc une diminution de λ par rapport à λ_0 pour un puits de potentiel isolé. Ainsi $\lambda_C(n) > \lambda_0(n)$ et $\lambda_A(n) < \lambda_0(n)$. La variation de la longueur d'onde de de Broglie associée à une particule microscopique (électron) dans un puits de potentiel est directement liée à la variation de l'énergie cinétique $E(n)$ de la particule. Il est évident que $E_C(n) < E_0(n)$ et $E_A(n) > E_0(n)$.

Ainsi, lorsqu'un système de deux puits de potentiel apparaît, chaque état quantique $E_0(n)$ disponible dans un puits de potentiel isolé se décompose en deux états quantiques caractérisés par la même valeur de n (fig. 5.10, *a*). La fission des niveaux d'énergie dépend du « couplage » des fonctions d'onde dans les puits de potentiel, c'est-à-

dire du degré de leur recouvrement (au § 5.4 il a été caractérisé par l'intégrale de superposition S)[1].

Comme le montre l'expression (5.103), la variation de la pente de la fonction d'onde $d\psi_0/dx$ sur la frontière intérieure des puits de potentiel, et donc la variation de l'énergie cinétique de la particule microscopique dans le puits, augmente lorsque la barrière entre les

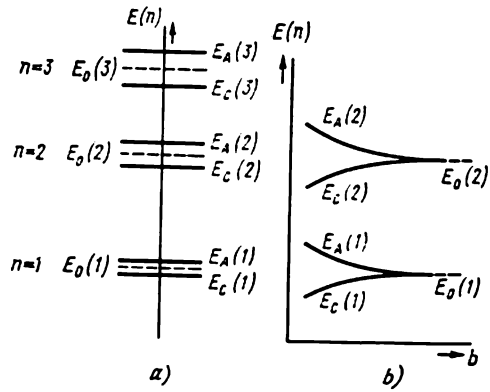


Fig. 5.10

puits diminue et ceci tant pour ψ_{0C} [les signes supérieurs dans (5.103)] que pour ψ_{0A} (les signes inférieurs). En effet,

$$\left(\frac{1}{\psi_{0C}}\frac{d\psi_{0C}}{dx'}\right)_{x'=0}=\left(-\beta\frac{1-e^{-\beta b}}{1+e^{\beta b}}\right)_{b\to 0}\to 0, \qquad (5.108)$$

$$\left(\frac{1}{\psi_{0A}}\frac{d\psi_{0A}}{dx'}\right)_{x'=0}=\left(-\beta\frac{1+e^{-\beta b}}{1-e^{-\beta b}}\right)_{b\to 0}\to \infty, \qquad (5.109)$$

c'est-à-dire que dans les deux cas la variation de la pente de décroissance augmente par rapport à β. C'est pourquoi lorsque l'épaisseur b de la barrière diminue, la fission des niveaux $\Delta E_C\ (n) = E_C\ (n) - E_0\ (n)$ et $\Delta E_A = E_A\ (n) - E_0\ (n)$ sera plus grande (fig. 5.10, b). Physiquement ceci s'explique par l'augmentation de la probabilité

[1] La fission des niveaux d'une molécule biatomique, au sens de la mécanique quantique, est analogue à la décomposition classique des fréquences propres de deux circuits oscillants soumis à un couplage inductif M. Plus grand est ce couplage, plus fort est le déplacement des fréquences de résonance, le sens du déplacement étant différent selon que les courants dans les circuits couplés oscillent en phase ou en opposition de phase: $\nu_{1,2} = \nu_0/(1 \pm M/L)^{1/2}$, où $\nu_0 = {}^1/_2\,\pi\,(LC)^{1/2}$ est la fréquence de résonance du circuit; L et C sont l'inductance et la capacité du circuit. Cette analogie n'est pas un effet du hasard, car l'équation différentielle du courant i_C dans le circuit se confond exactement avec l'équation différentielle de Schrödinger unidimensionnelle [pour $U\ (x) = 0$], à condition que l'on effectue les substitutions $i_C \to \psi_0\ (x)$, $t \to x$, $\omega_0 \to \sqrt{2m_{0i}/E}/\hbar$.

de passage, par effet tunnel, de l'électron d'un puits de potentiel dans l'autre pour $E < U_0$.

Bien que l'étude que nous venons de faire concerne un système de deux puits de potentiel rectangulaires, ses résultats sont valables pour tous les autres puits à trois dimensions, par exemple pour l'ion moléculaire H_2^+. Dans un système contenant N puits de potentiel à trois dimensions, chaque niveau se décompose de manière à former une bande contenant N niveaux. Par exemple, lorsque N atomes isolés se réunissent en un réseau cristallin, chaque niveau d'énergie de l'atome se décompose en autant de niveaux que le réseau contient d'atomes, en formant des bandes d'énergie quasi continues (v. § 8.1).

CHAPITRE 6

PRINCIPES DE LA SPECTROSCOPIE ATOMIQUE ET MOLÉCULAIRE

§ 6.1. Lois relatives aux spectres optiques des atomes

Ce chapitre a pour but essentiel d'examiner les principes de la spectroscopie atomique et moléculaire, une des branches les plus importantes de la physique atomique expérimentale, qui a joué un rôle décisif dans l'établissement des idées actuelles sur la constitution de la matière. De nos jours la spectroscopie moléculaire et atomique est à la base de nombreuses applications techniques importantes (analyse chimique spectrale, électronique quantique, physique du plasma).

Les spectres de raies d'émission ou d'absorption des atomes constituent en quelque sorte leurs « cartes d'identité ». Le spectre ne dépend pas du procédé utilisé pour l'excitation de l'atome dans un état d'énergie donné. Ceci témoigne de la haute stabilité des atomes en tant que grains de matière possédant des propriétés physico-chimiques individuelles.

Spectre de l'atome d'hydrogène. — En 1885, en considérant le problème des longueurs d'ondes comme un problème des nombres, Balmer a obtenu pour la première fois une formule empirique décrivant la position des raies dans une série spectrale de l'atome d'hydrogène :

$$\lambda\,(\mathrm{nm}) = 364{,}56\,\frac{n^2}{n^2-4}, \tag{6.1}$$

où $n = 3, 4, 5, 6, \ldots, \infty$.

Ce groupe de raies, appelé *série de Balmer*, correspond aux passages de l'électron dans l'état à deux quanta ($n = 2$) à partir de tous les autres états plus énergétiques (fig. 6.1). Les passages des états excités au niveau $1s$ correspondent aux raies de la *série de Lyman* située dans le domaine ultraviolet du spectre.

Les autres séries spectrales de l'atome d'hydrogène correspondant aux passages à des états de $n = 3$, $n = 4$ et $n = 5$ (séries de Paschen,

de Brackett et de Pfundt) se situent dans l'infrarouge (elles ne sont pas représentées sur la figure 6.1).

Il est essentiel de noter qu'une étude plus détaillée du spectre de l'atome d'hydrogène à l'aide de méthodes non seulement optiques mais également radio-électriques a mis en évidence une structure fine des raies spectrales constituant la série de Balmer. Ceci tient à ce que l'énergie d'un électron dans l'atome dépend [v. formule (3.341)] non seulement du nombre quantique principal n, mais également du nombre quantique interne $j = l \pm s$, où l et s sont respectivement les nombres quantiques orbital et de spin. La prise en compte de l'interaction spin-orbite pour des états de $l > 0$ ainsi que de l'interaction de l'électron dans l'atome avec les oscillations zéro du champ électromagnétique (déplacement Lamb) conduit à ce que les termes atomiques correspondant à différents nombres l et j se décomposent [v. formule (3.341) du § 3.13 et fig. 3.26].

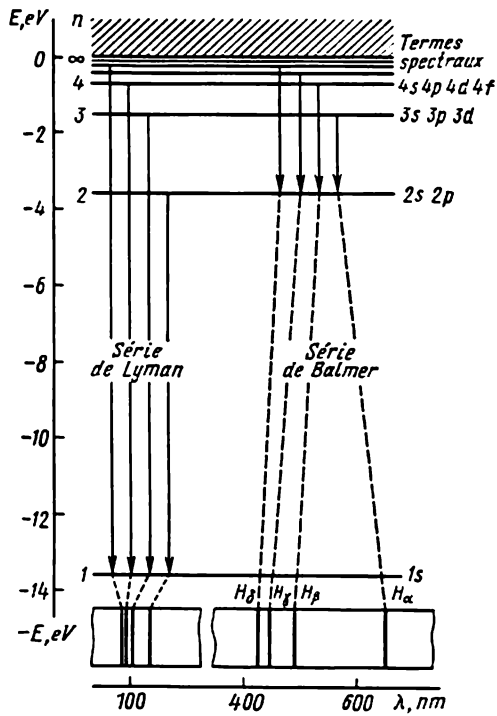


Fig. 6.1

La formule (6.1) peut se mettre sous une forme plus commode si l'on tient compte que la longueur d'onde de la lumière $\lambda = c/\nu$:

$$\nu = cR\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right), \quad (6.2)$$

où $n = 3, 4, \ldots$, et la quantité $R = 1{,}096775854 \cdot 10^7\ \mathrm{m}^{-1}$ s'appelle la *constante de Rydberg*.

En spectroscopie, pour la commodité des calculs, la vitesse de la lumière est prise égale à l'unité. Ceci est équivalent à l'introduction d'une quantité $\bar{\nu} = 1/\lambda$ qu'on appelle *nombre d'ondes*. A la différence de la fréquence exprimée en s^{-1}, la quantité $\bar{\nu}$ s'exprime en cm^{-1} ou en m^{-1}. Compte tenu de ce qui précède, la formule (6.2) prend la forme

$$\bar{\nu} = R\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right). \quad (6.3)$$

Lorsque $n \to \infty$, on obtient la *valeur limite du nombre d'ondes* correspondant à la frontière de la série de Balmer $\bar{\nu}_{lim} = R/4$ ($\lambda_{lim} = 364{,}56$ nm). Du côté des fréquences plus élevées $\bar{\nu}_{lim}$ confine à un spectre continu. Dans la série de Balmer, la plus grande longueur d'onde correspond à $\bar{\nu}_1 = (5/36)\,R$. La longueur d'onde de cette raie spectrale $\lambda_1 = 656{,}28$ nm (raie rouge H_α- de la série de Balmer).

Pour la série de Lyman on a

$$\bar{\nu} = R\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2}\right), \tag{6.4}$$

où $n = 2, 3, \ldots$ Dans ce cas $\bar{\nu}_{lim} = R$ ($\lambda_{lim} = 91{,}14$ nm).

Pour la série de Paschen on a

$$\bar{\nu} = R\left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2}\right), \tag{6.5}$$

où $n = 4, 5, \ldots$ Dans ce cas $\bar{\nu}_{lim} = R/9$ ($\lambda_{lim} = 820{,}3$ nm).

En comparant les formules empiriques indiquées ci-dessus à l'expression de l'énergie des niveaux atomiques qui découle de la solution de l'équation de Schrödinger pour un atome d'hydrogène [v. formules (3.278), (3.279)] ainsi qu'à la formule (3.354a) qui s'ensuit du principe de la superposition des états, on voit que quantitativement la théorie est en excellent accord avec l'expérience. En effet, si l'on multiplie les deux membres de la formule de Rydberg (6.2) par la constante de Planck h et tient compte de ce que la constante de Rydberg $R = 2\pi^2 m_{0e} e^4/ch^3$, on obtient

$$h\nu_{kj} = \frac{2\pi^2 m_{0e} e^4}{h^2}\left(\frac{1}{n_j^2} - \frac{1}{n_k^2}\right) \tag{6.6}$$

Ici, n_j et n_k sont les nombres quantiques principaux des états final et initial entre lesquels s'effectuent les transitions.

La même formule donnant l'énergie $h\nu_{kj}$ des quanta émis résulte de la solution de l'équation de Schrödinger (pour $Z = 1$). Le spectre de l'atome d'hydrogène obtenu expérimentalement s'accorde complètement lui aussi avec les règles de sélection examinées au § 3.14 qui donnent pour des transitions permises à l'approximation dipolaire $\Delta l = \pm 1$, $\Delta m = 0, \pm 1$, $\Delta j = 0, \pm 1$ (excepté la transition $j_1 = 0 \to j_2 = 0$ qui est interdite). Les transitions de $\Delta l = 0$ sont interdites à cette approximation [c'est-à-dire que l'élément matriciel correspondant du moment dipolaire entre deux états considérés est nul, v. formule (3.361)].

Comme nous l'avons vu plus haut, la formule (6.6) ne tient pas compte de l'interaction spin-orbite. Une valeur plus exacte de $h\nu_{kj}$ est donnée par la formule (3.341).

En plus de la structure fine des raies spectrales due à l'interaction spin-orbite on observe une structure encore plus fine du spectre qui a pour cause l'interaction spin-spin entre l'électron et le noyau atomique. Le noyau (proton) de l'atome d'hydrogène possédant un spin, il en résulte une décomposition supplémentaire, relativement faible, des niveaux énergétiques de l'atome (y compris de l'état fondamental $1s_{1/2}$). Les fréquences correspondantes de transitions entre deux tels niveaux se situent dans le domaine des hyperfréquences (v. § 6.9 et Tableau 6.11). L'atome d'hydrogène — le plus simple des systèmes atomiques stables — constitue le principal « polygone atomique » dans lequel ont été essayées toutes les théories quantiques à commencer par la théorie des orbites quantifiées de Bohr et à terminer par l'électrodynamique quantique qui permet de calculer avec une grande précision le déplacement Lamb. Ceci est possible vu que pour un atome à un seul électron les équations de Schrödinger et de Dirac peuvent se résoudre d'une manière rigoureuse. Dans le cas des atomes à plusieurs électrons, l'interaction entre les électrons ne permet pas de trouver une expression analytique exacte pour la fonction d'onde ψ ($\mathbf{r}_i$) et donc pour la fonction de distribution w ($\mathbf{r}_i$).

Spectres des ions hydrogénoïdes. — Le système à un électron est représenté non seulement par l'atome d'hydrogène neutre mais également par des *ions hydrogénoïdes* chargés positivement: He^+, Li^{++}, Be^{+++}, etc. En spectroscopie, les atomes neutres sont désignés en faisant suivre le symbole de l'élément du chiffre romain I, les atomes ionisés une fois, du chiffre II, les atomes ionisés deux fois, du chiffre III, et ainsi de suite. Avec de telles notations la série d'ions hydrogénoïdes s'écrit sous la forme: HeII, LiIII, BeIV, etc.[1]

Ces ions se composent d'un noyau (de $Z = 2$ pour He^+, $Z = 3$ pour Li^{++}, $Z = 4$ pour Be^{+++}) et d'un électron. Il est naturel que dans ce cas aussi l'équation de Schrödinger se résout exactement, si bien que les spectres des ions hydrogénoïdes peuvent être calculés avec précision. Comparés aux spectres de l'hydrogène, ils se trouvent déplacés vers le domaine des fréquences élevées parce que la constante de Rydberg R_Z d'un ion de nombre atomique Z est Z^2 fois plus grande que la constante correspondante R_H de l'atome d'hydrogène. Par suite, le spectre pour He^+ par exemple doit être constitué par des séries analogues à celles de l'atome d'hydrogène mais avec des nombres d ondes ν quatre fois plus grands. La série analogue à la série de Lyman se situe pour He^+ dans l'ultraviolet lointain (λ_{lim} = 22,79 nm). Dans la portion visible du spectre et

---

[1] Chaque particule atomique de la série suivante: LiII, BeIII, BIV, CV, ... comporte deux électrons et chaque particule de la série: LiI, BeI, BIII, CIV en a trois, et ainsi de suite. De telles séries sont dites *isoélectroniques*. Les spectres des atomes et des ions appartenant aux séries isoélectroniques ont une structure analogue et ne sont que déplacés en fréquences suivant la loi de Moseley (v. § 6.5).

dans le proche ultraviolet se situe une série de l'hélium ionisé analogue à la série de Brackett de l'hydrogène ($n_j = 4$):

$$\bar{\nu}_{n4} = 4R_{\mathrm{H}} \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2}\right), \tag{6.7}$$

où $n = 5, 6, 7, \ldots$

Mettons l'expression (6.7) sous la forme

$$\bar{\nu}_{n4} = R \left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{(n/2)^2}\right]. \tag{6.8}$$

La comparaison des formules (6.8) et (6.3) montre que pour des nombres n pairs on obtient des raies qui se confondent avec les raies de la série de Balmer de l'hydrogène (fig. 6.2). Pourtant des études effectuées avec une grande minutie ont montré que toutes les raies paires de la série de Pickering sont déplacées d'une petite quantité $\Delta\nu$ vers le domaine des fréquences plus élevées par rapport à des raies correspondantes de la série de Balmer de l'hydrogène. Pour $n = 6$ par exemple, la quantité $\Delta\bar{\nu} = 0{,}3$ nm. Cette petite différence s'explique par la différence des masses réduites $M_{\mathrm{N}}\, m_{0e}/(M_{\mathrm{N}} + m_{0e})$ de l'atome dans ces deux cas. Puisque m_{0e}/M_{N} est quatre fois plus petite pour He^+ que pour l'hydrogène, on a $R_{He^+} > 4R_{\mathrm{H}}$, car

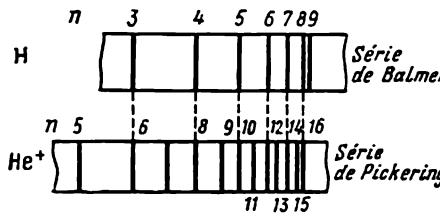


Fig. 6.2

$$R_Z = \frac{2\pi^2 Z e^4 m_{0e} M_{\mathrm{N}}}{ch^3 (M_{\mathrm{N}} + m_{0e})} = R_\infty \left(1 + \frac{m_{0e}}{M_{\mathrm{N}}}\right)^{-1}, \tag{6.9}$$

où R_∞ est la constante de Rydberg pour le cas où la masse du noyau $M_{\mathrm{N}} \to \infty$. Ainsi, la constante R_Z dépend non seulement de la charge Z du noyau mais également de sa masse.

Spectres des atomes de métaux alcalins. — Le spectre d'états propres d'un système à deux ou à plus grand nombre d'électrons ne peut être déterminé qu'en résolvant l'équation de Schrödinger par des méthodes d'approximations (v. § 3.15). Des renseignements qualitatifs sur le comportement des électrons dans des systèmes à plusieurs électrons peuvent être obtenus à l'aide d'un modèle vectoriel de l'atome (v. §§ 6.2 et 6.3).

Examinons les spectres des atomes de métaux alcalins: Li, Na, K, Pb, Cs et Fr (fig. 6.3). Les spectres optiques de ces atomes sont d'une même structure parce qu'ils sont déterminés par les passages d'un électron s de valence à divers états excités. On peut considérer de façon approchée que l'électron de valence se déplace dans le champ coulombien dû au restant de l'atome comprenant le noyau et tous les autres $(Z - 1)$ électrons. Il faut alors introduire, dans la formule (3.341) pour un atome d'hydrogène, au lieu de la charge

Z du noyau la charge efficace $Z_{eff} = (Z - a)$, où a est une certaine constante (différente pour divers atomes et orbitales atomiques), qui caractérise le degré de protection de la charge du noyau par les électrons de la carcasse. L'expression (3.341) prend alors la forme suivante [1] :

$$E_{nj} = -\frac{(Z-a)^2 m_{0e}e^4}{2\hbar^2 n^2} - \frac{(Z-a)^4 m_{0e}e^8}{2\hbar^4 c^2 n^3}\left(\frac{1}{j+1/2} - \frac{3}{4n}\right) =$$

$$= -\frac{RZ_{eff}^2}{n^2} - \frac{RZ_{eff}^2\alpha^2}{n^3}\left(\frac{1}{j+1/2} - \frac{3}{4n}\right). \quad (6.10)$$

On voit que l'énergie d'un électron dans l'atome (ou, dans le langage de la spectroscopie, la valeur du terme spectral) dépend non

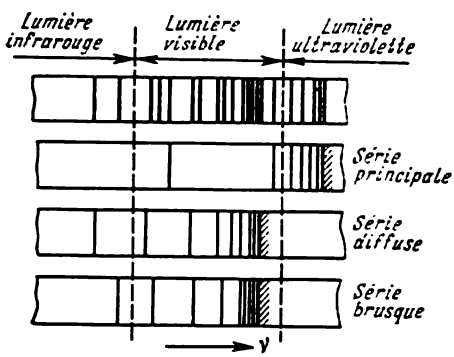


Fig. 6.3

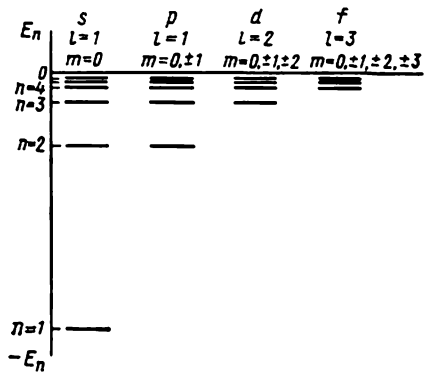


Fig. 6.4

seulement du nombre quantique principal n mais également du nombre quantique interne j. Puisque dans le cas considéré le nombre j peut prendre, du fait du spin de l'électron, deux valeurs ($j = l \pm 1/2$) pour chaque $l > 0$, tous les états (excepté s) sont des doublets.

Compte tenu des règles de sélection ($\Delta l = \pm 1$, $\Delta j = 0, \pm 1$), le spectre d'absorption de tout atome d'un métal alcalin doit représenter une seule série de raies (on l'appelle *série principale*) correspondant aux passages de l'électron de valence de l'état fondamental s à divers états p non occupés (fig. 6.4). Lors de l'absorption de la lumière $\Delta l = +1$; lors de l'émission de rayonnement par un atome excité on observe la même série de raies ($\Delta l = -1$). Le schéma énergétique des états quantiques d'un électron de valence [2] représenté

[1] Ici, le terme $m_{0e}c^2$ qui détermine l'énergie au repos de l'électron (v. § 3.13) est omis.

[2] A l'électron de valence dans les atomes de métaux alcalins on donne encore le nom d'*électron optique* ayant en vue que c'est précisément les transitions de cet électron entre des états excités de l'atome qui sont responsables de l'apparition du spectre optique.

sur la fig. 6.4 est construit à partir de l'expression (6.10). Mais à gauche de l'axe des énergies on a indiqué les *nombres quantiques réduits* n' et non pas les valeurs vraies du nombre quantique principal.

Comme l'état fondamental d'un électron optique correspond dans l'atome Li à $n = 2$, dans l'atome Na à $n = 3$, dans l'atome K à $n = 4$, et ainsi de suite, on a $n' = n - 1$ pour le Li, $n' = n - 2$ pour le Na, $n' = n - 3$ pour le K, etc. L'introduction de n' permet de rendre le spectre d'états d'un électron optique analogue au spectre de l'atome d'hydrogène. Le moment orbital dans l'état s ($l = 0$) étant nul, l'interaction spin-orbite l'est également. Par suite, tous les états s sont des *singlets*, alors que tous les autres états (p, d, f, etc.) sont des *doublets*. Les transitions des divers états d au premier niveau p excité d'un électron optique ($\Delta l = -1$) donnent lieu à l'apparition de raies d'émission constituant une série dite *première série secondaire* [1], tandis que les passages à ce niveau à partir des divers états s ($\Delta l = +1$) font apparaître les raies d'émission de la *deuxième série secondaire* [2]. La série correspondant aux passages des divers états f au premier état excité d ($\Delta l = -1$) s'appelle *série fondamentale* ou *série de Bergman*. Les spectres tant de la série principale de raies que des séries diffuse et brusque obéissent aux lois suivantes qui sont faciles à expliquer à l'aide de la formule (6.10) et du schéma des transitions de la fig. 6.4 : 1) la décroissance de la différence $\Delta\bar{\nu}$ des nombres d'ondes des raies qui constituent des doublets de la série principale lorsqu'on va de la première raie de la série vers sa frontière ; 2) la constance de la différence $\Delta\bar{\nu}$ pour toutes les raies doublets des séries diffuse et brusque ; 3) l'égalité de la différence $\Delta\bar{\nu}$ pour la première raie de la série principale et toutes les raies des séries diffuse et brusque.

Les spectres optiques des autres éléments du Tableau périodique de Mendéléev (métaux alcalino-terreux, terres rares et autres) sont encore plus complexes que ceux des atomes de métaux alcalins. Néanmoins, pour ces éléments eux aussi les spectres peuvent se décomposer en séries distinctes pareilles à des séries de raies pour l'hydrogène et les atomes hydrogénoïdes et disposées suivant une loi déterminée. Lorsqu'on passe d'un atome de numéro atomique Z à un atome de numéro atomique $(Z + 1)$, le spectre optique subit un brusque changement. Pourtant les structures des spectres de systèmes quantiques isoélectroniques, par exemple d'un atome neutre de numéro atomique Z et d'un ion positif d'un élément de numéro atomique $(Z + 1)$, présentent une bonne similitude. Une seule

---

[1] Cette série est encore appelée *série diffuse* puisque ses raies possèdent un élargissement supplémentaire du fait que les états d sont des doublets. Comme il résulte de la formule (6.10), cette décomposition est petite par rapport à la décomposition de l'état final p. A remarquer que seulement trois des quatre transitions concevables entre les états doublets p et d peuvent se réaliser parce que la transition $d_{5/2} \rightarrow p_{1/2}$ est interdite ($\Delta j = 2$).

[2] La deuxième série secondaire est encore appelée *série brusque* parce que ses raies sont moins diffuses que celles de la première série secondaire.

différence consiste en ce que pour l'ion de $(Z + 1)$ les nombres d'ondes des raies sont déplacés dans le domaine des plus fortes valeurs de $\bar{\nu}$.

En spectroscopie on convient de faire la distinction entre le *spectre d'arc* et le *spectre d'étincelle*. Si le spectre d'arc, que l'on obtient généralement à l'aide d'une décharge luminescente à basse température ou à l'aide d'une décharge à arc, correspond à l'émission d'un atome excité, le spectre d'étincelle correspond à l'émission des ions excités du même élément, car lors de la décharge par étincelles (de même que dans le cas d'un arc à forte intensité de courant) la composante électronique du plasma à décharge gazeuse est portée à une haute température, ce qui rend possible l'obtention des atomes ionisés une seule ou plusieurs fois (v. § 11.5).

§ 6.2. Spectre atomique de l'hélium. Modèle vectoriel de l'atome

Le spectre de l'hélium, atome à deux électrons équivalents dans l'état *s*, a ceci de particulier qu'il comporte les mêmes séries que dans le cas des métaux alcalins: principale, brusque, diffuse, etc. Mais à la différence du cas précédent on observe ici deux séries principales dont l'une est constituée par des raies singlets et l'autre par des raies triplets. Il en est de même pour les autres séries de l'atome d'hélium, c'est-à-dire qu'il y a deux séries brusques, deux séries diffuses, etc. Une telle particularité du spectre atomique de l'hélium s'explique par la structure de ses niveaux d'énergie qui se décompose, comme il a été montré au § 5.4, en deux états presque indépendants l'un de l'autre: le *parahélium* et l'*orthohélium* [1]. Dans le parahélium les spins des deux électrons sont antiparallèles de sorte que le nombre de spin total de l'atome $S_a = 0$, alors que dans l'orthohélium les spins des électrons sont parallèles et $S_a = 1$. Le diagramme des niveaux d'énergie de l'hélium est représenté sur la fig. 6.5 (les longueurs d'ondes sont indiquées en nanomètres). Plus exactement, c'est le schéma des transitions énergétiques possibles de l'un des électrons dans le champ du restant atomique constitué par le noyau et le second électron. Comme nous l'avons vu au chap. 5, l'interaction spin-orbite dans cet atome n'est pas déterminante. Le rôle essentiel est joué ici par l'*interaction d'échange*, une contribution quantique, due à l'indiscernabilité des électrons, à leur énergie d'interaction coulombienne (v. § 5.4).

La structure qualitative des termes énergétiques de l'atome d'hélium peut s'obtenir à l'aide des règles empiriques de l'orientation relative des vecteurs $\mathbf{S}_i$ et $\mathbf{l}_i$ connues sous le nom de couplage *normal*

[1] On considérait naguère que la décomposition nette des raies spectrales en raies singlets et en raies triplets était liée à l'existence dans la nature de deux éléments distincts: du parahélium et de l'orthohélium. Cette hypothèse s'est avérée non justifiée.

ou de *couplage LS* [1] (au § 6.3 seront examinés d'autres types possibles de couplage: le couplage j, j, le couplage dit *intermédiaire* ou couplage J', l). Le couplage LS est caractéristique des électrons dans l'atome d'hélium justement du fait de la prédominance des forces d'échange et de la faiblesse relative de l'interaction entre les mo-

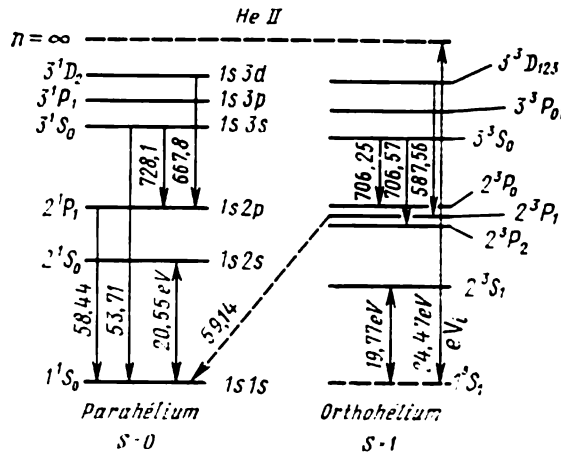


Fig. 6.5

ments intrinsèques des électrons et le champ magnétique dû au mouvement orbital.

Dans le cas du couplage de Russel et Saunders les règles de composition géométrique des moments sont les suivantes:

1) les moments angulaires orbitaux $\mathbf{p}_{li}$ de tous les N électrons optiques s'orientent l'un par rapport à l'autre de telle sorte que le moment orbital résultant $\mathbf{p}_L$ de l'atome ait une valeur entière (en unités de $\hbar$): $\mathbf{P}_L = \sum_{i=1}^{N} \mathbf{p}_{li}$, où $|\mathbf{L}| = 0, 1, 2, 3, \ldots$ La quantité $|\mathbf{L}|$ est appelée *nombre quantique orbital de l'atome* et notée L_a;

2) les moments de spin de tous les électrons optiques s'orientent de manière à être soit parallèles, soit antiparallèles l'un à l'autre. La valeur du moment de spin résultant de l'atome doit être entière (en unités de $\hbar$), y compris nulle (pour N pair), ou demi-entière (pour N impair): $\mathbf{P}_S = \sum_{i=1}^{N} \mathbf{p}_{Si}$. La quantité $|\mathbf{S}|$ est appelée *nombre quantique de spin de l'atome* et notée S_a;

3) le moment orbital total $\mathbf{P}_{La}$ et le moment de spin résultant $\mathbf{P}_{Sa}$ s'orientent l'un par rapport à l'autre de manière que le moment angulaire résultant $\mathbf{P}_J$ de l'atome soit entier (lorsque N est pair) ou

[1] Ces règles étant proposées pour la première fois par Russel et Saunders le couplage LS est encore appelé *couplage de Russel et Saunders*.

demi-entier (lorsque N est impair). La quantité $|\mathbf{J}|$ s'appelle *nombre quantique interne de l'atome* et se note J_a.

L'ensemble des trois nombres quantiques S_a, L_a et J_a caractérise entièrement l'orientation relative des moments cinétiques des électrons optiques de l'atome. Dans le modèle vectoriel de l'atome on adopte en cas du couplage LS que les vecteurs qui caractérisent les moments angulaires de spin $\mathbf{p}_{s_1} = \hbar \mathbf{s}_1$ et $\mathbf{p}_{s_2} = \hbar \mathbf{s}_2$ sont animés d'un mouvement de précession autour de la direction du vecteur $\mathbf{P}_{Sa}$. Quant aux vecteurs $\mathbf{p}_{l_1}$ et $\mathbf{p}_{l_2}$, ils précessionnent autour de la

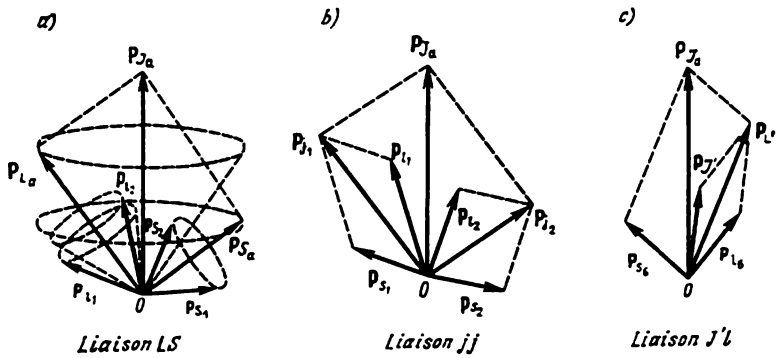


Fig. 6.6

direction du vecteur $\mathbf{P}_{La}$. Les vecteurs $\mathbf{P}_{Sa}$ et $\mathbf{P}_{La}$ participent à leur tour à la précession lors du mouvement autour de la direction du moment total $\mathbf{P}_{Ja}$ de l'atome (fig. 6.6, *a*). Pour l'atome d'hélium $N = 2$. C'est pourquoi $S_a = 0$ dans le cas de l'orientation antiparallèle des spins (parahélium) et $S_a = 1$ pour l'orthohélium. Dans le premier cas le nombre quantique interne J_a ne peut prendre qu'une seule valeur $J_a = L_a$.

Pour $S_a = 1$, le nombre quantique J_a peut prendre trois valeurs : $(L_a + 1)$, L_a et $(L_a - 1)$ quelles que soient les valeurs de L_a excepté $L_a = 0$ [1]. Pour $L_a = 0$, il n'y a qu'une seule valeur $J_a = S_a = 1$. La multiplicité (poids statistique) des termes se détermine par la quantité $g = (2S_a + 1)$. Pour $S_a = 0$, on a $g = 1$ et pour $S_a = 1$, $g = 3$.

Chaque combinaison de trois nombres quantiques (S_a, L_a, J_a) caractérise un état énergétique déterminé de l'atome. Il est naturel que l'énergie d'un terme dépend également de la valeur des nombres quantiques principaux des deux électrons de l'atome d'hélium et de l'état de leur mouvement orbital, c'est-à-dire que $E = E(n_1, l_1, n_2, l_2, S_a, L_a, J_a)$. Si l'on parvenait à exprimer cette fonction sous forme analytique, la formule obtenue serait beaucoup plus complexe

[1] La valeur $J_a = L_a$ correspond au cas où les vecteurs $\mathbf{L}_a$ et $\mathbf{S}_a$ sont orientés sous un angle de 120° l'un par rapport à l'autre.

que la formule (6.10) décrivant la structure fine du spectre atomique de l'hydrogène et des métaux alcalins. Pour l'atome d'hélium l'énergie du terme doit dépendre dans le cas général de sept nombres quantiques. Il est évident que c'est un problème très complexe. Mais sa résolution n'est pas tellement nécessaire étant donné que la variante la plus typique est celle où un seul des électrons de l'atome d'hélium passe à des états excités, alors que le deuxième reste dans l'état le moins énergétique $1s$ ($n_1 = 1$, $l_1 = 0$). Ceci simplifie fortement le problème, car pour $n_1 = 1 = \text{C}^{\text{te}}$, $l_1 = 0$, $L_a = l_2$ et $n_2 = n$, l'énergie est fonction de quatre nombres quantiques seulement: $E = E(n, L_a, S_a, J_a)$. Compte tenu de ce que $S_a = 0$ et $S_a = 1$, on obtient deux systèmes de termes (v. fig. 6.5) dont la position ne dépend que de trois nombres quantiques: $E = E(n, L_a, J_a)_{S_a=0,1}$.

Les désignations des niveaux d'énergie possibles pour le parahélium et l'orthohélium sont indiquées dans le Tableau 6.1. Comme

Tableau 6.1

n	L_a	Parahélium $S_a = 0$		Orthohélium $S_a = 1$	
		J_a	Désignations des termes	J_a	Désignations des termes
1	0	0	1^1S_0	1	1^3S_1
2	0	0	2^1S_0	1	2^3S_1
	1	1	2^1P_1	2, 1, 0	2^3P_2, 2^3P_1, 2^3P_0
3	0	0	3^1S_0	1	3^3S_1
	1	1	3^1P_1	2, 1, 0	3^3P_2, 3^3P_1, 3^3P_0
	2	2	3^1D_2	3, 2, 1	3^3D_3, 3^3D_2, 3^3D_1
4	0	0	4^1S_0	1	4^3S_1
	1	1	4^1P_1	2, 1, 0	4^3P_2, 4^3P_1, 4^3P_0
	2	2	4^1D_2	3, 2, 1	4^3D_3, 4^3D_2, 4^3D_1
	3	3	4^1F_3	4, 3, 2	4^3F_4, 4^3F_3, 4^3F_2

le montre ce tableau, lorsqu'on ne tient pas compte du principe de Pauli, le modèle vectoriel de l'atome d'hélium contient deux états quantiques différents, chacun à un quantum: 1^1S_0 et 1^3S_1. Pourtant le principe de Pauli interdit l'existence dans un état quantique identique de deux électrons ayant des spins parallèles (dans ce cas les deux électrons auraient leurs quatre nombres quantiques identiques: $n_1 = n_2 = 1$, $l_1 = l_2 = 0$, $m_1 = m_2 = 0$, $s_1 = s_2$). Effectivement, le spectre atomique de l'hélium ne comporte aucune raie qui pourrait être émise lors des passages des états excités à l'état 1^3S_1. L'analyse du spectre atomique de l'hélium et d'autres éléments montre

qu'il ne comporte jamais de raies correspondant aux passages dans des états pour lesquels deux ou un plus grand nombre d'électrons ont tous leurs nombres quantiques identiques. C'est précisément ce fait expérimental qui a conduit Pauli (1925) à énoncer le *principe d'exclusion* (v. § 5.2) qui postule que tout atome (ou un autre système quantique: ion, molécule, cristal) ne peut comporter plus d'un seul électron ayant tous ses nombres quantiques identiques qui caractérisent entièrement son état.

Ainsi, l'état normal de l'atome d'hélium est représenté par le terme 1^1S_0. Les indices 1 et 3 placés en haut à gauche du symbole d'état désignent la multiplicité du niveau. Ils permettent de distinguer les états singlets et triplets, par exemple 2^1P_1 et 2^3P_1, 3^1P_1 et 3^3P_1, 3^1D_2 et 3^3D_2, etc., dont les désignations seraient confondues sans ces indices. Comme le montre le diagramme de niveaux d'énergie de la fig. 6.5, les termes triplets se situent généralement plus profondément que des termes singlets correspondants. C'est ainsi par exemple que le premier terme triplet 2^3S_1 se situe de 0,8 eV plus bas que le terme singlet 2^1S_0. Il convient de noter que ces états de l'atome He sont *métastables* car au passage à l'état quantique plus bas 1^1S_0 doit être imposée une double interdiction : suivant les règles de sélection pour le nombre quantique orbital $\Delta l = \pm 1$ et pour le nombre quantique de spin $\Delta S = 0$. Du fait de cette interdiction la durée de vie des atomes d'hélium excités d'une manière quelconque (par choc électronique par exemple) dans les états 2^1S_0 et 2^3S_1 est de l'ordre de la milliseconde [1]. Ainsi les atomes métastables d'hélium sont des porteurs d'une énergie considérable (à l'échelle atomique) qui peut être transférée à d'autres atomes par suite des *chocs* dits *résonnants* par exemple (v. § 6.3). Ce phénomène est largement utilisé dans des lasers à gaz.

Le rapport des poids statistiques pour les niveaux des atomes d'orthohélium et de parahélium est $(g_0/g_p) = 3$. Ceci signifie que la population des niveaux de l'orthohélium est trois fois plus grande que celle du parahélium et donc l'intensité des raies doit être trois fois plus élevée pour l'orthohélium que pour le parahélium. C'est ce qu'on observe expérimentalement. La plus caractéristique de toutes les raies de l'hélium est la raie jaune émise à la longueur d'onde $\lambda = 587{,}5$ nm lors des passages des électrons des états 3^3D à des états 2^3P (compte tenu de la règle de sélection $\Delta J_a = 0, \pm 1$). La série principale singlet de raies $1S_0 - n^1P_1$ se situe dans l'ultraviolet

[1] En laboratoire, le retour d'un atome d'hélium de l'état métastable à l'état fondamental se produit par suite des collisions avec d'autres atomes et sur les parois des chambres à décharge gazeuse. Dans l'espace cosmique où les collisions sont peu probables, on peut observer des raies correspondant à des passages interdits à l'approximation dipolaire. Cette interdiction n'est pas sévère, elle signifie seulement que la probabilité d'une telle transition est faible. Comme nous l'avons vu au § 3.14, dans le domaine optique la probabilité est de 10^5 à 10^6 fois plus faible pour les transitions quadrupolaires que pour les transitions dipolaires.

lointain, alors que les séries triplets se situent dans l'infrarouge, le visible et le proche ultraviolet. Du fait de l'existence de la règle de sélection $\Delta S_a = 0$, les transitions intersystèmes entre les termes singlets et les termes triplets sont peu probables, de sorte que l'intensité des raies correspondantes est très faible. On observe par exemple une raie peu intense émise à la longueur d'onde $\lambda = 59{,}14$ nm lors de la transition entre l'état triplet $^3P_{1,2}$ et l'état singlet $^1S_0$. Une telle transition ne peut se produire qu'en cas d'une rotation simultanée du spin de l'électron, ce qui est peu probable.

Remarquons que dans les spectres atomiques des métaux alcalins, qui contiennent eux aussi deux électrons de valence, les termes atomiques se décomposent, de même que dans le cas de l'hélium, en singlets et en triplets. A la différence du spectre atomique de l'hélium, dans les spectres de ces éléments on observe des raies d'intensité notable dues aux transitions intersystèmes, ce qui s'explique par la non-observation de l'interdiction $\Delta S = 0$ par suite d'une forte interaction spin-orbite qui s'intensifie lorsque le nombre d'électrons N dans l'atome augmente.

§ 6.3. Modèle vectoriel des atomes comportant deux ou un plus grand nombre d'électrons de valence

Symbolisme des spectres atomiques. — De même que dans l'atome d'hélium, l'excitation des atomes à deux ou un plus grand nombre d'électrons de valence a généralement pour résultat le passage à des niveaux excités d'un seul des électrons. Dans ce qui suit nous allons considérer justement ces cas. Une excitation simultanée de deux ou d'un plus grand nombre d'électrons est un phénomène peu probable et le spectre qui en résulte est beaucoup plus compliqué.

Examinons d'abord certaines questions concernant le symbolisme des termes atomiques et quelques règles empiriques. En spectroscopie, les termes qui décrivent l'état d'un atome se divisent en *pairs* et *impairs*. Les premiers correspondent à une somme paire des moments orbitaux de tous les électrons de valence ($\sum_i l_i$) et les seconds à une somme impaire. On convient de désigner un terme impair par l'indice 0 placé à droite en haut. Pour le HeI, par exemple, la parité du terme à $l_1 = 0$ dépend de la valeur de l_2. Les termes S, D, G sont pairs et les termes P^0, F^0 sont impairs. Dans le cas du couplage LS normal, les multiplets satisfont généralement à la *règle des intervalles*. Par exemple, pour un terme contenant cinq niveaux à différentes valeurs de J_a ($^5D_{0,1,2,3,4}$), les intervalles Δ entre les niveaux sont dans des rapports 1:2:3:4.

La position relative des termes se détermine par deux *règles de Hund* empiriques que voici:

1) pour une configuration électronique donnée la position du terme est d'autant plus profonde que S_a (et donc la multiplicité

$g = 2S_a + 1$) et L_a (admissible pour une multiplicité donnée) [1] sont plus grands;

2) si le nombre d'électrons remplissant la couche est inférieur à la moitié de la valeur maximale possible, le niveau le plus profond du terme doit avoir la valeur minimale possible de J_a (*termes normaux* ou *réguliers*). Si le remplissage de la couche excède la moitié de la valeur maximale possible, le niveau le plus bas sera caractérisé par la valeur maximale possible de J_a (*termes inversés* ou *irréguliers*). Par exemple, pour le HeI, l'ordre des niveaux $^3P_{0,1,2}$ est *inversé* (v. fig. 6.5). Lorsqu'un électron est excité dans des niveaux très hauts (ainsi que dans le cas d'une croissance du nombre d'électrons de valence) le couplage normal et donc la règle des intervalles cessent d'être valables.

Le nombre maximal possible d'électrons équivalents (n et l identiques mais m et s différents) est égal, compte tenu du principe de Pauli, à $2(2l + 1)$, car pour l donné le nombre quantique magnétique m prend la valeur $(2l + 1)$. Par conséquent, le nombre maximal d'électrons qui peuvent se trouver dans divers états est égal à deux pour l'état s, à six pour l'état p, à dix pour l'état d, à quatorze pour l'état f, et ainsi de suite (v. Tableau 6.2).

Le groupe contenant un nombre maximal possible d'électrons est désigné par convention en indiquant ce nombre en haut à droite du symbole de l'état donné (par exemple, s^2, p^6, d^{10}, etc.).

Chacun de tels groupes étant complet (fermé), ses moments angulaires résultants $\mathbf{P}_L$, $\mathbf{P}_S$ et $\mathbf{P}_J$ sont nuls, c'est-à-dire que les moments de tous les électrons constituant un groupe fermé se neutralisent mutuellement. On utilise pour de tels groupes une même désignation $^1S_0$. Si l'on enleve à un groupe fermé un certain nombre d'électrons, le moment cinétique résultant du groupe restant sera le même que celui du groupe enlevé. Il s'ensuit que l'état d'un groupe dont le nombre d'électrons est plus grand que la moitié de la valeur maximale possible peut se déterminer si l'on connaît l'état d'un groupe dont le nombre d'électrons est égal à la différence entre le nombre maximal et celui contenu dans un groupe donné.

Suivant le modèle vectoriel de l'atome on peut considérer comme équivalentes par exemple des configurations électroniques telles que p^5 et p^1, p^4 et p^2, d^9 et d^1, f^{13} et f^1, etc. L'absence d'un électron dans une couche donnée est équivalente à la présence d'un trou dont l'état se caractérise par les mêmes nombres quantiques que l'état de l'électron échappé.

Couplage normal ou couplage *LS*. — En déterminant le nombre de termes et donc le nombre de transitions permises par les règles de sélection, on peut utiliser n'importe lequel des types de couplage entre les moments cinétiques des électrons dans l'atome, car le changement du type de couplage n'entraîne qu'une modification de la

[1] La multiplicité d'un terme $g = (2S_a + 1)$ détermine, lorsque $L_a \geqslant S_a$, le nombre de niveaux qu'il contient. Pour $S_a \geqslant L_a$, le nombre de niveaux est égal à $2L_a + 1$ (un multiplet incomplet).

Tableau 6.2

Nombre quantique principal n	Nombre quantique orbital l	Désignation du niveau	Nombre quantique magnétique m	Nombre quantique de spin s	Nombre maximal possible d'électrons dans l'enveloppe $2(2l+1)$	Nombre maximal possible d'électrons dans la couche $2n^2$	Désignation de la couche
1	0	1*s*	0	−1/2, +1/2	2	2	*K*
2	0	2*s*	0	−1/2, +1/2	2		
	1	2*p*	−1, 0, +1	−1/2, +1/2	6	8	*L*
3	0	3*s*	0	−1/2, +1/2	2		
	1	3*p*	−1, 0, +1	−1/2, +1/2	6		
	2	3*d*	−2, −1, 0, +1, +2	−1/2, +1/2	10	18	*M*
4	0	4*s*	0	−1/2, +1/2	2		
	1	4*p*	−1, 0, +1	−1/2, +1/2	6		
	2	4*d*	−2, −1, 0, +1, +2	−1/2, +1/2	10	32	*N*
	3	4*f*	−3, −2, −1, 0, +1, +2, +3	−1/2, +1/2	14		
5	0	5*s*	0	−1/2, +1/2	2		
	1	5*p*	−1, 0, +1	−1/2, +1/2	6		
	2	5*d*	−2, −1, 0, +1, +2	−1/2, +1/2	10		
	3	5*f*	−3, −2, −1, 0 +1, +2, +3	−1/2, +1/2	14	50	*O*
	4	5*g*	−4, −3, −2, −1, 0, +1, +2, +3, +4	−1/2, +1/2	18		

position énergétique du terme, le nombre de termes restant inchangé. En spectroscopie, on applique le *principe d'invariance d'Ehrenfest* qui postule que l'état résultant d'un atome se caractérise, pour une configuration électronique donnée, par une même collection de nombres quantiques complets J_n quel que soit le type de couplage entre les moments cinétiques des électrons. Le type de couplage peut changer non seulement d'un atome à un autre mais également dans un même atome si le nombre quantique principal n des états excités de l'électron optique varie. Il est naturel que la variation du nombre n ne doit pas faire varier le nombre de termes. Illustrons ceci par l'exemple suivant.

Supposons que l'un de deux électrons de valence soit à l'état p ($l_1 = 1$, $s_1 = 1/2$) et l'autre à l'état d ($l_2 = 2$, $s_2 = 1/2$). Lorsque les valeurs de n_1 et n_2 sont faibles, les électrons se trouvent l'un tout

près de l'autre, si bien que l'interaction principale sera celle entre les moments cinétiques de même type, c'est-à-dire qu'il y aura un couplage LS. Dans l'exemple considéré, ce type de couplage donne $L_a = 1, 2, 3$, $S_a = 0, 1$ et donc $J_a = 0, 1, 2, 3, 4$. Il en résulte 12 états quantiques possibles

$$\begin{array}{llll} {}^1P_1, & {}^3P_0, & {}^3P_1, & {}^3P_2, \\ {}^1D_2, & {}^3D_1, & {}^3D_2, & {}^3D_3, \\ {}^1F_3, & {}^3F_2, & {}^3F_3, & {}^3F_4. \end{array}$$

Avec le couplage LS normal on doit avoir une structure multiplète typique (singlets, triplets) satisfaisant à la règle des intervalles. Mais, comme nous l'avons vu, ce type de couplage ne se réalise que lorsque l'énergie supplémentaire due à l'interaction spin-orbite est beaucoup plus petite que l'intervalle entre les niveaux des multiplets de différents L_a et S_a.

Couplage jj. — Ce type de couplage correspond à un autre cas extrême où l'énergie de l'interaction spin-orbite entre les moments $\mathbf{p}_l$ et $\mathbf{p}_s$ d'un électron l'emporte sur les autres formes d'interaction. Il est naturel que pour un atome régi par le couplage jj les moments $\mathbf{P}_{La}$, $\mathbf{P}_{Sa}$ perdent leur sens physique et donc les nombres quantiques L_a, S_a et les symboles des termes S, P, D, etc., eux aussi n'ont pas de sens. C'est seulement le moment cinétique résultant de l'atome $\mathbf{P}_{Ja}$ et le nombre quantique résultant $\mathbf{J}_a$ qui conservent leur signification physique. Dans le cas du couplage jj les moments $\mathbf{p}_{li}$ et $\mathbf{p}_{si}$ de chacun des électrons s'additionnent vectoriellement pour donner le moment résultant $\mathbf{p}_{ji}$ ($\mathbf{p}_{ji} = \mathbf{p}_{li} + \mathbf{p}_{si}$). Puis, en s'additionnant, les moments $\mathbf{p}_{ji}$ de tous les électrons de la configuration donnée constituent le moment cinétique total de l'atome $\mathbf{P}_{Ja} = \sum_{i=1}^{N} \mathbf{p}_{ji}$ (v. fig. 6.6, *b*).

En examinant la même configuration électronique contenant deux électrons: un dans l'état p ($l_1 = 1$, $s_1 = 1/2$) et l'autre dans l'état d ($l_2 = 2$, $s_2 = 1/2$), déterminons j_i pour chacun de ces électrons. Pour l'électron à l'état p on a $j_1 = 1 \pm 1/2 = 1/2$ et $3/2$, pour l'électron à l'état d: $j_2 = 2 \pm 1/2 = 3/2$ et $5/2$. Pour trouver toutes les valeurs possibles de J_a, commençons par composer des paires de valeurs différentes de j_1 et j_2 et ensuite cherchons toutes les valeurs entières de J_a comprises entre les valeurs maximale et minimale de la somme algébrique $| j_1 \pm j_2 |$. On obtient finalement les états suivants:

1) $j_1 = 1/2$, $j_2 = 3/2$, $J_a = 1, 2$;
2) $j_1 = 3/2$, $j_2 = 3/2$, $J_a = 0, 1, 2, 3$;
3) $j_1 = 1/2$, $j_2 = 5/2$, $J_a = 2, 3$;
4) $j_1 = 3/2$, $j_2 = 5/2$, $J_a = 1, 2, 3, 4$.

L'ancien symbolisme ayant perdu son sens physique, les termes obtenus avec le type de couplage considéré sont notés $[j_1, j_2]_{Ja}$. Dans notre exemple les états quantiques seront les suivants:

1) $[1/2, 3/2]_1$, $[1/2, 3/2]_2$;
2) $[3/2, 3/2]_0$, $[3/2, 3/2]_1$, $[3/2, 3/2]_2$, $[3/2, 3/2]_3$;
3) $[1/2, 5/2]_2$, $[1/2, 5/2]_3$;
4) $[3/2, 5/2)_1$, $[3/2, 5/2]_2$, $[3/2, 5/2]_3$, $[3/2, 5/2]_4$.

Ainsi on a obtenu de nouveau 12 termes avec les mêmes valeurs de $J_a = 0, 1, 2, 3, 4$, comme ceci résulte du principe d'invariance adiabatique. Si la configuration électronique comporte plus de deux électrons, les désignations deviennent encore plus compliquées, mais le principe de détermination du nombre de termes possibles reste le même.

Couplage intermédiaire. — En plus de deux types extrêmes de couplage LS et jj, les configurations d'atomes réels peuvent mettre en jeu des couplages intermédiaires et notamment le couplage $J'l$ qui se présente dans les cas où l'atome comporte deux groupes d'électrons en interaction. Par exemple, dans les atomes de gaz inertes (Ne, Ar, Kr, Xe, Rn), lorsque l'un de six électrons p de valence est excité dans des états plus énergétiques, il se forme un sous-groupe de cinq électrons équivalents qui interagit avec l'électron optique excité se trouvant dans un certain état nx. L'état p^5 étant équivalent à l'état p^1, le sous-groupe de cinq électrons peut se trouver dans l'un de deux états $2^2P_{1/2}$ et $^2P_{3/2}$ (de même que pour les atomes de métaux alcalins, l'indice 2 signifie que ces termes sont doublets). En désignant le moment cinétique de ce sous-groupe d'électrons par $\mathbf{P}_{J'}$ et le nombre quantique correspondant par J', on obtient $J' = l' \pm s' = 1/2$ et $3/2$. L'interaction entre le moment $\mathbf{P}_{J'}$ et le moment orbital $\mathbf{p}_{l_6}$ du sixième électron provoque l'apparition d'une série d'états quantiques caractérisés par le moment cinétique $\mathbf{P}_{L'}$ et par le nombre quantique correspondant L' qui peut prendre des valeurs demi-entières (d'unité en unité) comprises entre $J' + l_6$ et $|J' - l_6|$. Compte tenu de ce que le spin du sixième électron peut avoir deux orientations possibles, le moment cinétique total de l'atome $J_a = L' \pm s_6 = L' \pm 1/2$ (v. fig. 6.6, *c*).

Pour l'exemple considéré où l'électron excité est passé à des états nd ($l_6 = 2$), on obtient $L' = 3/2$ et $5/2$ (pour $J' = 1/2$) et $L' = 1/2$, $3/2$, $5/2$ et $7/2$ (pour $J' = 3/2$). Par conséquent, $J_a = L' \pm 1/2 = 1$ et 2 (pour $J' = 1/2$, $L' = 3/2$), $J_a = 2$ et 3 (pour $J' = 1/2$, $L' = 5/2$), $J_a = 0$ et 1 (pour $J' = 3/2$, $L' = 1/2$), $J_a = 1$ et 2 (pour $J' = 3/2$, $L' = 3/2$), $J_a = 2$ et 3 (pour $J' = 3/2$, $L' = 5/2$) et $J_a = 3$ et 4 (pour $J' = 3/2$, $L' = 7/2$). Ces états sont notés $[J', l]_{J_a}$: $[1/2, 2]_{1,2}$; $[1/2, 2]_{2,3}$; $[3/2, 2]_{0,1}$; $[3/2, 2]_{1,2}$; $[3/2, 2]_{2,3}$; $[3/2, 2]_{3,4}$. On obtient comme précédemment 12 états quantiques à $J_a = 0, 1, 2, 3, 4$.

Il est utile de considérer encore un exemple qui illustre le passage du couplage LS au couplage jj lorsque le nombre quantique principal de l'électron excité augmente.

Soit un atome à deux électrons de valence dont l'un est à l'état n_1p et l'autre à l'état n_2s. Si les valeurs de n_1 et n_2 sont petites, les deux électrons se situent l'un près de l'autre, si bien que l'interaction

de leurs moments cinétiques de même type, l'un avec l'autre, présente le couplage LS. Dans ce cas, il y a quatre termes : un singlet $^1P_1$ et trois triplets $^3P_0$, $^3P_1$ et $^3P_2$, la règle des intervalles est bien observée et le singlet se situe plus haut que les triplets (fig. 6.7). L'augmentation de n_2 a pour résultat un affaiblissement du couplage entre les électrons, de sorte que l'interaction spin-orbite devient prépondérante. Pour $n_2 \to \infty$ l'état n_1p de l'ion restant correspondrait à $j_1' = 1/2$ et $j_1'' = 3/2$, c'est-à-dire serait un état doublet : $^2P_{1,2}$ et $^2P_{3/2}$. La présence d'un deuxième électron à l'état s ($l_2 = 0$) fait naître une interaction entre son moment de spin $\mathbf{p}_{s_2}$ et les moments $\mathbf{p}_{j_1'}$ et $\mathbf{p}_{j_1''}$. L'orientation de $\mathbf{p}_{s_2}$ pouvant être parallèle ou antiparallèle à $\mathbf{p}_{j_1'}$ ou $\mathbf{p}_{j_1''}$, il en résulte quatre niveaux situés par paires et caractérisés par $J_a = 0, 1$ et $J_a = 1, 2$. Ceci correspond au couplage jj.

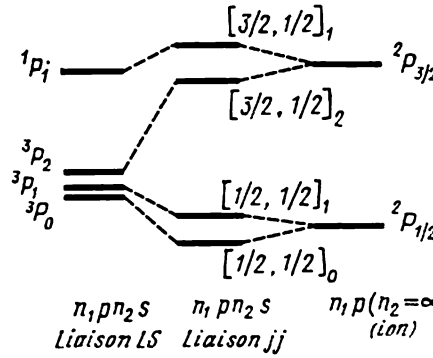


Fig. 6.7

§ 6.4. Spectres atomiques des gaz inertes

Symbolisme des termes atomiques. — Les atomes de gaz inertes (NeI, ArI, KrI, XeI, RnI) possèdent une couche électronique fermée contenant deux électrons s et six électrons p (configuration s^2p^6). Le moment cinétique total pour une telle couche est nul et donc tous les trois nombres quantiques L_a, S_a et J_a qui caractérisent cet état sont nuls eux aussi. Par suite l'état normal (fondamental) de tels atomes sera $^1S_0$. L'excitation de l'un des électrons de l'atome fait apparaître une nouvelle configuration s^2p^5nx. L'état p^5 étant équivalent à l'état p^1, à la configuration de l'ion de gaz inerte correspondent deux termes : $^2P_1{}^0{}_2$ et $^2P_{3/2}^0$ (l'indice 0 signifie que cet état est impair).

Examinons, par exemple, les termes de l'atome NeI ($Z = 10$) dont l'état fondamental se caractérise par la configuration $1s^22s^22p^6\,^1S_0$. Tous les termes possibles du sixième électron se trouvant sur la couche externe de l'atome NeI et des ions similaires sont indiqués dans le Tableau 6.3.

On voit qu'à la configuration $2p^53s$ correspondent quatre niveaux, à la configuration $2p^53p$ dix niveaux et à la configuration $2p^53d$ douze niveaux. Les atomes des autres gaz inertes [1] se caractérisent

[1] Il convient d'avoir en vue que lorsque le couplage LS est perturbé, les symboles S, P, D, etc., perdent leur sens physique, de sorte qu'il devient nécessaire d'introduire de nouveaux symboles pour la désignation des termes.

Tableau 6.3

Configuration électronique						Termes à la limite $^2P^0_{1/2}$	Termes à la limite $^2P^0_{3/2}$
$1s$	$2s$	$2p$	$3s$	$3p$	$3d$		
2	2	6				$^1S_0$	
2	2	5	1			$^1P^0_1$, $^3P^0_0$	$^3P^0_1$, $^3P^0_2$
2	2	5		1		$^1S_0$, $^1P^0_1$, $^3P^0_1$, $^3P^0_2$	$^1D_2$, $^3S_1$, $^3P^0_0$, $^3D_1$, $^3D_2$, $^3D_3$
2	2	5			1	$^3D_1$, $^3D_2$, $^3F^0_2$, $^3F^0_3$	$^1P^0_1$, $^1D_2$, $^1F^0_3$, $^3P^0_0$, $^3P_1$, $^3P^0_2$, $^3D_3$, $^3F^0_4$
Termes limites pour le couplage jj (NeII)						$^2P^0_{1/2}$	$^2P^0_{3/2}$

Tableau 6.4

Désignations de Paschen	Configuration électronique	Couplage LS	Couplage intermédiaire $J'l$. Désignations de Rakà	Couplage jj
$1s_5$	$2p^5\,(^2P^0_{3/2})\,3s$	$^3P^0_2$	$3s\,[1\ ^1/_2]^0_2$	$[3/2,\ 1/2]_2$
$1s_4$	$2p^5\,(^2P^0_{3/2})\,3s$	$^3P^0_1$	$3s\,[1\ ^1/_2]^0_1$	$[3/2,\ 1/2]_1$
$1s_3$	$2p^5\,(^2P^0_{1/2})\,3s$	$3P^0_0$	$3s'\,[1/2]^0_0$	$[1/2,\ 1/2]_0$
$1s_2$	$2p^5\,(^2P^0_{1/2})\,3s$	$^1P^0_1$	$3s'\,[1/2]^0_1$	$[1/2,\ 1/2]_1$
$2p_{10}$	$2p^5\,(^2P^0_{3/2})\,3p$	$3S_1$	$3p\,[1/2]_1$	$[3/2,\ 1/2]_1$
$2p_9$	$2p^5\,(^2P^0_{3/2})\,3p$	$3D_3$	$3p\,[2\ ^1/_2]_3$	$[3/2,\ 3/2]_3$
$2p_8$	$2p^5\,(^2P^0_{3/2})\,3p$	$3D_2$	$3p\,[2\ ^1/_2]_2$	$[3/2,\ 3/2]_2$
$2p_7$	$2p^5\,(^2P^0_{3/2})\,3p$	$3D_1$	$3p\,[1\ ^1/_2]_1$	$[3/2,\ 3/2]_1$
$2p_6$	$2p^5\,(^2P^0_{3/2})\,3p$	$1D_2$	$3p\,[1\ ^1/_2]_2$	$[3/2,\ 1/2]_2$
$2p_3$	$2p^5\,(^2P^0_{3/2})\,3p$	$^3P_0$	$3p\,[1/2]_0$	$[3/2,\ 3/2]_0$
$2p_5$	$2p_5\,(^2P_{1/2})\,3p$	$^1P_1$	$3p'\,[1\ ^1/_2]_1$	$[1/2,\ 3/2]_1$
$2p_4$	$2p^5\,(^2P_{1/2})\,3p$	$^3P_2$	$3p'\,[1\ ^1/_2]_2$	$[1/2,\ 3/2]_2$
$2p_2$	$2p^5\,(^2P_{1/2})\,3p$	$^3P_1$	$3p'\,[1/2]_1$	$[1/2,\ 1/2]_1$
$2p_1$	$2p^5\,(^2P_{1/2})\,3p$	$^4S_0$	$3p'\,[1/2]_0$	$[1/2,\ 1/2]_0$
$3d_6$	$2p^5\,(^2P_{3/2})\,3d$	$3P^0_0$	$3d\,[1/2]^0_0$	$[3/2,\ 3/2]_0$
$3d_5$	$2p^5\,(^2P_{3/2})\,3d$	$^3P^0_1$	$3d\,[1/2]^0_1$	$[3/2,\ 5/2]_1$
$2d'_4$	$2p^5\,(^2P_{3/2})\,3d$	$^3F^0_4$	$3d\,[3\ ^1/_2]^0_4$	$[3/2,\ 5/2]_4$
. . . .	. . . . .	. . . .	. . . . .	. . . . .
. . . .	. . . . .	. . . .	. . . . .	. . . . .
$3s''_1$	$2p^5\,(^2P^0_{1/2})\,3d$	$^3F^0_2$	$3d'\,[2\ ^1/_2]^0_2$	$[1/2,\ 5/2]_2$
. . . .	. . . . .	. . . .	. . . . .	. . . . .

par la même combinaison de termes. Lorsqu'on passe d'un atome à un autre il n'y a que les nombres quantiques principaux qui changent. Comme il a été indiqué au § 6.2, la règle des intervalles n'est pas observée pour les gaz inertes par suite du fort écart au couplage LS et les termes $^3P^0_{0,1,2}$ sont rangés dans le triplet dans l'ordre inversé (v. fig. 6.5 et 6.8). Comme le montre la fig. 6.8, pour $n = 3$ on peut encore distinguer entre eux les états singlet et triplet. Lorsque n_2 augmente, la décomposition caractéristique des termes en singlets et triplets disparaît, la distance entre les termes $p^5ns^3P^0_2$ et $p^5ns^3P^0_1$ de même qu'entre $p^5ns^1P^0_1$ et $p^5ns^3P^0_0$ diminue et, à la limite, lorsque $n_2 \to \infty$, on obtient l'état ionisé NeII.

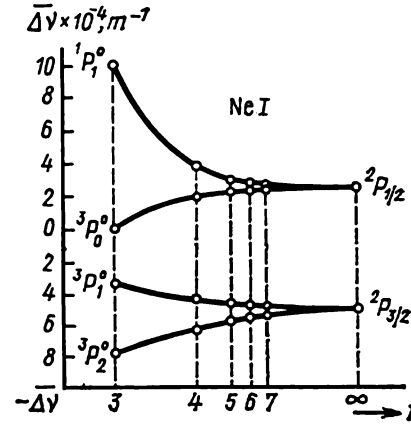


Fig. 6.8

Dans le cas du couplage jj, à la configuration $2p^53s$ pour NeI (ou à la configuration np^5ns pour d'autres atomes de gaz inertes) correspondent quatre états suivants: $(1/2, 1/2)_0$; $(1/2, 1/2)_1$; $(3/2, 1/2)_1$ et $(3/2, 1/2)_2$. La configuration $2p^53p$ pour NeI (np^5np pour tout gaz inerte) se caractérise par 10 termes: $(1/2, 1/2)_{0,1}$; $(1/2, 3/2)_{1,2}$; $(3/2, 1/2)_{1,2}$; $(3/2, 3/2)_{0,1,2,3}$. Avec les symboles du couplage intermédiaire $J'l$, la configuration np^5ns comporte également quatre états: $[1/2, 0]_{0,1}$; $[3/2, 0]_{1,2}$ et la configuration np^5np, dix états. En spectroscopie moderne, pour des termes correspondant au couplage intermédiaire on utilise des symboles un peu différents (*désignations de Raka*): le symbole de l'état de l'électron de valence s'écrit devant les crochets renfermant la valeur de L' (c'est-à-dire les valeurs possibles de la somme de J' et l). Avec ces désignations, on obtient pour la configuration np^5ns: $3s'[1/2]^0_0$, $3s'[1/2]^0_1$, $3s[1^1/_2]^0_1$, $3s\,[1^1/_2]^0_2$. Le signe $'$ affectant s signifie que cet état se rapporte à la plus faible valeur de J' (c'est-à-dire à $J' = 1/2$). En haut et à droite du crochet est placé le signe de l'imparité de l'état et en bas et à droite la valeur de J_a. Pour la configuration np^5np dans l'atome Ne on obtient 10 états: $3p'\,[^1/_2]_0$, $3p'\,[^1/_2]_1$, $3p'\,[1^1/_2]_1$, $3p'\,[1^1/_2]_2$, $3p\,[^1/_2]_0$, $3p\,[^1/_2]_1$, $3p\,[1^1/_2]_1$, $3p\,[1^1/_2]_2$, $3p\,[2^1/_2]_2$, $3p\,[2^1/_2]_3$. En plus des désignations de Raka on rencontre dans la littérature pour les termes des atomes de gaz inertes aussi des désignations de Paschen. Toutes les désignations des termes de l'atome de néon NeI qui se rencontrent en spectroscopie sont rassemblées dans le Tableau 6.4. L'atome Ne (de même que les atomes des autres gaz inertes) possède au total 12 états d. Dans le Tableau 6.4 on n'a indiqué, pour abréger, que certains d'entre eux. A remarquer que les désignations de Pa-

schen, bien qu'elles soient utilisées parfois grâce à leur brièveté (v. fig. 6.10), doivent être considérées comme surannées et dépourvues de sens physique.

Spectres d'émission. — Le diagramme généralisé des niveaux que comportent les configurations électroniques des atomes de gaz inertes est représenté sur la fig. 6.9. Suivant la règle générale qui découle du principe de superposition des états (v. § 3.14), le spectre de l'atome de néon contient une combinaison de termes pairs et impairs (règle de Laporte). La règle de sélection est dans ce cas observée pour le nombre quantique total: $\Delta J_a = 0, \pm 1$ et de plus $J_1 = 0 \rightarrow J_2 = 0$. Le niveau fondamental $s^2p^6\ {}^1S_0$ de tous les atomes à couche électronique fermée est très profond. C'est pourquoi les raies correspondant aux transitions entre les niveaux s^2p^5ns et le niveau fondamental se situent dans l'ultraviolet lointain (dans l'atome de néon, par exemple, cette transition correspond à l'énergie du quantum d'environ 16 eV). Les termes $2s^22p^53s^3P_0^0$ (ou d'après Raka $3s'\ [1/2]_0^0$) et $2s^22p^53s^3P_2^0$ ($3s\ [1^1/_2]_2^0$) de l'atome Ne sont métastables parce que la transition correspondante est interdite par la règle de sélection de J_a.

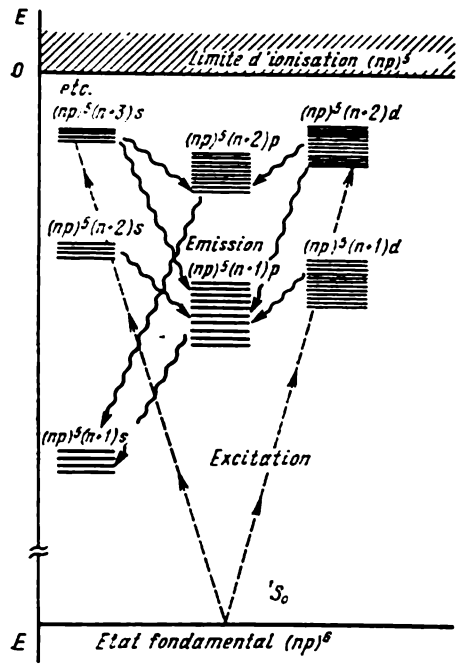


Fig.6.9

Un groupe de 10 états $2s^22p^53p$ se situe d'environ 18 eV plus haut que l'état fondamental. Ces états étant pairs, de même que le terme ${}^1S_0$, les transitions entre eux sont interdites. Un exemple typique de transitions permises dans l'atome Ne est fourni par un groupe de raies correspondant aux transitions entre l'état pair $2s^22p^53p$ et l'état impair $2s^22p^53s$. Suivant la règle de sélection de J_a il se produit entre ces configurations 30 transitions situées dans la région de 800 à 540 nm (raies « rouges » de NeI). La configuration s^2p^5nd contient des termes impairs, ce qui veut dire que les transitions $p^5nd \rightarrow p^5np$ sont elles aussi permises, alors que les transitions $p^5nd \rightarrow p^5ns$ sont interdites.

La fig. 6.10 montre, aux fins de comparaison, les diagrammes des énergies des atomes d'hélium et de néon. On voit que les énergies des états métastables 2^3S_1 et 2^1S_0 de l'atome He sont très voisines

des énergies des états correspondants $2p^54s$ et $2p^55s$ de l'atome Ne (les différences n'excèdent pas quelques dixièmes d'électron-volt).

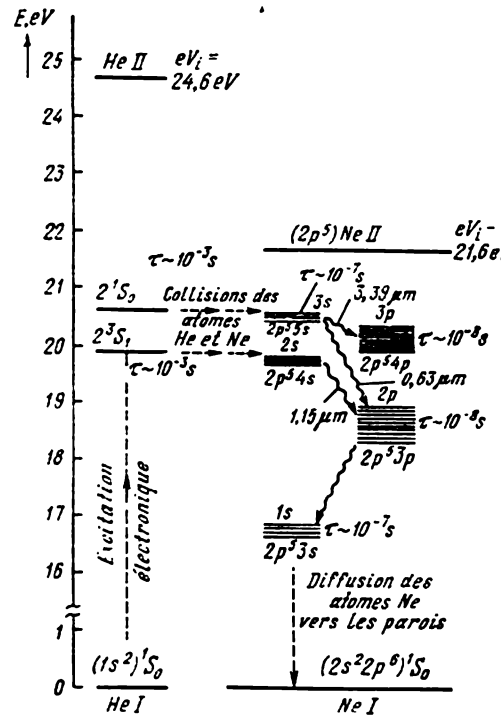


Fig. 6.10

Cette circonstance est mise à profit dans les lasers à hélium-néon pour obtenir l'inversion de population entre les niveaux $2s$ et $2p$ ($\lambda \approx 1{,}15$ μm), $3s$ et $2p$ ($\lambda \approx 0{,}632$ μm), $3s$ et $3p$ ($\lambda \approx 3{,}39$ μm) [1]. Les électrons contenus dans le plasma à décharge gazeuse excitent non seulement les atomes He mais aussi directement les atomes Ne et notamment font passer les atomes aux états inférieurs des transitions laser. Il en résulte une diminution de l'inversion de population entre les transitions laser. Le niveau $1s$ (état $2p^53s$) étant métastable, sa population, qui croît avec la puissance de pompage, limite la puissance rayonnée par le laser. L'augmentation de la pression de Ne au-delà d'une valeur déterminée ne contribue pas à l'augmentation de la puissance parce que la concentration accrue des atomes Ne fait croître la probabilité de *capture radiative* (d'auto-absorption) des quanta laser par les atomes de néon eux-mêmes au cours de la transition $2p \rightarrow 1s$. Il en résulte une augmentation de la durée de vie efficace du niveau inférieur de la transition laser, c'est-à-dire une diminution de l'inversion de population. C'est la raison pour laquelle la pression partielle du néon dans le laser à hélium-néon est choisie d'un demi-ordre ou même d'un ordre de grandeur en dessous de la pression partielle de l'hélium qui assure un pompage efficace des niveaux de la transition laser grâce aux collisions par résonance

[1] Ici et sur la fig. 6.10, on utilise par souci de brièveté les désignations de Paschen et non celles de Raka.

entre les atomes He et les atomes Ne. Vu que le seul procédé par lequel les atomes Ne peuvent passer des niveaux métastables $1s$ ($2p^5 3s$) à l'état fondamental est la collision contre les parois du récipient, le coefficient d'amplification de la lumière par le milieu actif à hélium-néon est inversement proportionnel au diamètre du tube à décharge gazeuse.

§ 6.5. Spectres des rayons X des atomes. Absorption du rayonnement X

Emission caractéristique et émission continue (bremsstrahlung) des rayons X. — En plus des spectres de raies optiques, les atomes peuvent émettre un rayonnement caractéristique de fréquence plus élevée située dans la région des rayons X du spectre électromagnétique. Un tel rayonnement est émis par les atomes de tous les éléments à l'exception des plus légers. Le rayonnement X est généralement émis lorsque les cibles constituées de divers éléments sont bombardées par un faisceau d'électrons possédant une énergie suffisante E_p. Le spectre des rayons X comporte toujours une *limite ondes courtes* (*limite de Duane-Hunt*) et représente une superposition d'un spectre de raies, caractéristique de chaque élément du Tableau périodique de Mendéléev, et d'un spectre continu (fig. 6.11, *a*). Le rayonnement X est un phénomène inverse de l'effet photo-électrique (v. § 10.7), c'est-à-dire de l'émission d'électrons sous l'effet des quanta de lumière.

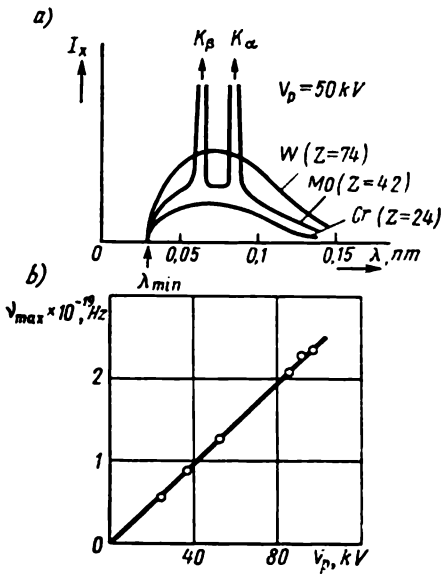


Fig. 6.11

L'intensité du spectre continu ne vaut qu'une petite fraction de l'intensité au centre des raies caractéristiques (pour le cas de la fig. 6.11, cette fraction est d'environ 0,01 %) [1]. La répartition de l'intensité dans le spectre continu ne dépend pas du matériau de la cible (anticathode) mais varie avec la tension V_p qui accélère les électrons. Selon la théorie quantique, un électron qui possède, à l'extérieur de la cible, une énergie cinétique $m_e v^2/2 = |e| V_p$ peut émettre, lorsqu'il est ralenti au cours de son passage à travers la matière, une partie quelconque α_X de son énergie sous la forme de

[1] L'intensité totale du spectre continu (intégrale étendue à toutes les fréquences) est de l'ordre de grandeur de l'intensité totale des raies caractéristiques.

quanta $h\nu$: $h\nu = \alpha_X \mid e \mid V_p$. La valeur de α_X variant de zéro à l'unité, le spectre du rayonnement ainsi obtenu est continu (transitions entre des états de spectre continu). Pour $\alpha_X = 1$, l'électron transfère toute son énergie au photon au cours d'un acte élémentaire distinct, de sorte que $h\nu_{max} = \mid e \mid V_p$. Il en résulte que $\nu_{max} = (\mid e \mid / h) V_p$. L'expérience confirme avec une grande précision cette dépendance (fig. 6.11, *b*). En mesurant ν_{max} et V_p, on peut déterminer la constante de Planck h [1]. L'intensité I_X du spectre continu de rayonnement X augmente avec le numéro atomique Z et est approximativement proportionnelle à V_p^2.

Les spectres caractéristiques de rayons X émis par les atomes sont constitués par un nombre relativement petit de raies qui se groupent

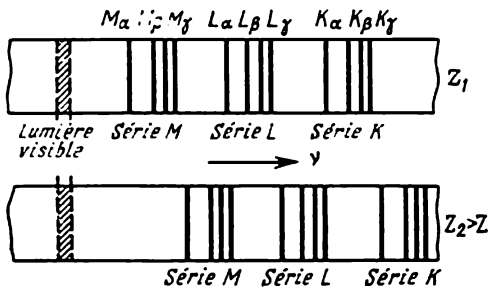


Fig. 6.12

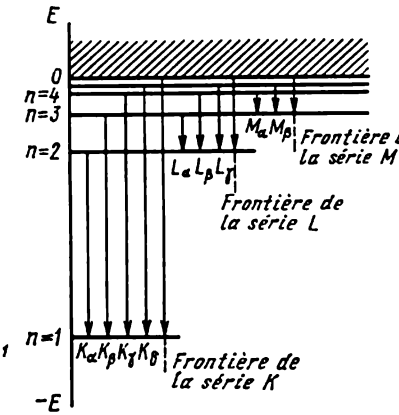


Fig. 6.13

en séries dont la structure est pareille pour divers éléments. Le passage d'un élément de numéro atomique Z à un élément de numéro atomique $(Z + 1)$ ne s'accompagne pas de modification de structure du spectre de raies, mais entraîne un déplacement de toutes les raies caractéristiques vers les fréquences plus élevées (fig. 6.12). La série de plus courte longueur d'onde du spectre de raies s'appelle série K. Elle est suivie, dans l'ordre d'importance croissante des longueurs d'onde, de séries L, M, N, O, P et Q. Chaque série de raies de rayons X comporte, de même que les séries optiques, une limite du côté des ondes courtes suivie d'un spectre continu. On convient de désigner les raies constituant les séries par des lettres grecques (α, β, γ, δ, . . .), en affectant d'indice α la raie ayant la plus grande longueur d'onde (par exemple, K_α), l'indice β à la raie suivante de longueur d'onde plus courte (K_β), etc.

---

[1] Il est naturel que la théorie électromagnétique classique du rayonnement ne peut pas expliquer l'existence de la limite du côté des ondes courtes dans le spectre d'émission continu de rayons X. Selon cette théorie le spectre doit être continu ($0 \leqslant \nu \leqslant \infty$).

Le *rayonnement* X *caractéristique* est émis par suite de l'*ionisation interne* des atomes à l'aide d'un choc électronique par exemple, lorsque des places vacantes (*trous*) apparaissent dans l'atome dans des couches profondes (fondamentales), si bien que les passages, permis par les règles de sélection, des électrons occupant des états quantiques plus énergétiques deviennent possibles (fig. 6.13). La différence entre l'énergie de l'état initial E_2 et celle de l'état final E_1 de l'électron est émise sous la forme de quantum $h\nu = E_2 - E_1$. La collection de différences $E_2 - E_1$ étant caractéristique de chaque atome, ce rayonnement est dit *caractéristique*. Si un trou est créé dans la couche à un seul quantum, c'est-à-dire dans la couche K de l'atome (v. fig. 6.13 et Tabl. 6.2), les électrons commenceront à passer dans cet état à partir de l'état à deux quanta (K_α), de l'état à trois quanta (K_β), et ainsi de suite. Toutes ces transitions (jusqu'à la transition d'un électron libre de l'état $E = 0$ ($n = \infty$) vers la couche à un seul quantum, correspondant à la limite de la série) constituent la série K du spectre caractéristique. Les passages des électrons des états de $E > 0$, dans lesquels ils peuvent posséder toute énergie, sont à l'origine du spectre continu de rayonnement X qui suit du côté des ondes courtes la limite de toute série spectrale de rayons X. L'apparition de la série L est liée aux passages sur les places vacantes dans la couche à deux quanta excitée de l'atome, celle de la série M est due aux passages à l'état à trois quanta, et ainsi de suite. L'intensité des raies dans les séries décroît à partir des raies α vers la limite de la série. Ceci tient à ce que la probabilité de rencontres entre l'électron provenant d'une couche plus haute avec le trou dans une couche plus profonde est d'autant plus grande que ces couches se situent plus près l'une de l'autre. C'est pourquoi la raie la plus intense en cas de l'ionisation de la couche K sera la raie K_α. La probabilité d'émission des raies K_β sera plus faible, etc. Il convient également d'avoir en vue que dans un atome comportant un trou dans une des couches internes peuvent se produire non seulement des transitions « radiatives » mais également des transitions *non radiatives*. Dans ce dernier cas, l'énergie, qui se dégage lorsque l'électron provenant d'une couche plus haute remplit le trou, est transférée soit à un électron appartenant à la même couche, soit à un électron d'une autre couche. Il en résulte l'arrachement de l'atome d'un électron dont l'énergie a une valeur caractéristique, alors que dans les couches internes de l'atome restent deux trous (v. § 10.8). Ce phénomène est connu sous le nom d'*effet Auger* (Auger, 1925).

Loi de Moseley. — Les lois régissant la position des raies observées dans les spectres de rayons X peuvent être obtenues de la façon la plus simple à l'aide d'une formule analogue à la formule (6.4) pour la série de Lyman dans le spectre optique de l'atome d'hydrogène [1]. Ceci est lié à ce que les états entre lesquels s'effectuent les

---

[1] La série de Lyman pour l'hydrogène est l'analogue de la série K du rayonnement X pour des atomes plus lourds.

transitions sont hydrogénoïdes. Il faut seulement tenir compte du fait que lorsqu'un trou se forme dans la couche K, l'électron qui y passe à partir de la couche L et le trou lui-même dans la couche à un seul quantum se déplacent non dans le champ d'un noyau « nu » de charge eZ mais dans le champ du noyau possédant une certaine charge efficace $eZ_{\text{eff}} = e\,(Z - 1)$ réduite par suite de l'action d'écran due au second électron restant dans la couche K. Dans ce cas l'énergie des photons émis lors du passage des électrons de la couche L sur la couche K a pour valeur

$$h\nu_{K_\alpha} = E_L - E_K = hcR\,(Z-1)^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2}\right). \qquad (6.11)$$

On en tire le nombre d'ondes pour les raies K_α

$$\bar{\nu}_{K_\alpha} = \frac{3}{4} R\,(Z-1)^2. \qquad (6.12)$$

Pour pouvoir comparer avec les données expérimentales, il est plus commode d'exprimer cette dépendance d'une autre façon en portant suivant les axes de coordonnées les unités sans dimension $(\bar{\nu}/R)^{1/2}$ et $(Z = 1)$. La formule (6.11) devient alors

$$\sqrt{\frac{\bar{\nu}_{K_\alpha}}{R}} = \frac{\sqrt{3}}{2}(Z-1). \qquad (6.13)$$

Cette fonction linéaire $\bar{\nu}_{K\alpha}$ (Z) est en accord avec la *loi de Moseley* expérimentale (1913) selon laquelle

$$\sqrt{\bar{\nu}_i} = C_i\,(Z - a_i), \qquad (6.14)$$

où C_i et a_i sont des constantes pour chaque raie i du spectre caractéristique de rayonnement X, les mêmes pour les séries K, L, etc., de tous les éléments du Tableau périodique de Mendéléev (fig. 6.14). Par exemple, pour la raie K_α de tous les éléments $C_{K\alpha} = \sqrt{3R/4}$ et $a_{K\alpha} = 1$.

Comme le montre l'expression (6.11), les termes K de rayons X sont de la forme

$$E_n = \frac{R\,(Z-1)^2}{n^2},$$

où n est le nombre quantique principal vrai.

Pour les autres couches la « constante de blindage » a_i est différente de l'unité (la valeur de a_i augmente lorsqu'on passe de la couche K à la couche L, et ainsi de suite, conformément à l'augmentation du nombre d'électrons dans les couches) [1]. Sous sa forme générali-

---

[1] C est ainsi que pour la couche L la valeur déterminée empiriquement $a_L = 7{,}5$, pour la couche M, la valeur de a_M est comprise entre 17,7 et 15,6. Ces valeurs sont voisines des nombres maximaux possibles correspondants des électrons dans une couche (8 pour la couche L et 18 pour la couche M).

sée la loi de Moseley s'écrit

$$\sqrt{\frac{E_n}{R}} = \frac{1}{n}(Z - a_i). \qquad (6.15)$$

Ainsi, en portant Z en abscisses et $(E_n/R)^{1/2}$ en ordonnées, on doit obtenir une droite dont la tangente de l'angle d'inclinaison sur l'axe des abscisses est égale à $1/n$. L'intersection de cette droite avec l'axe des abscisses donne la valeur de a_i. Les inflexions des courbes (v. fig. 6.14) soulignent les particularités de rangement des

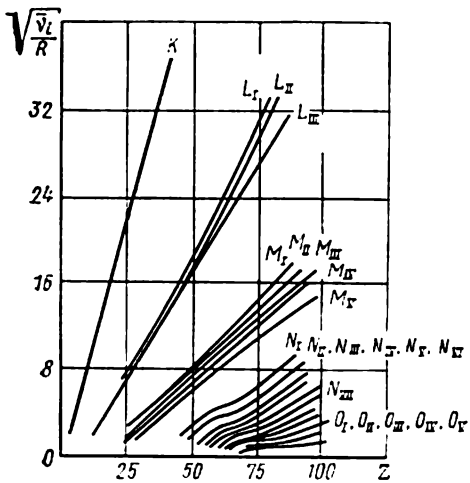


Fig. 6.14

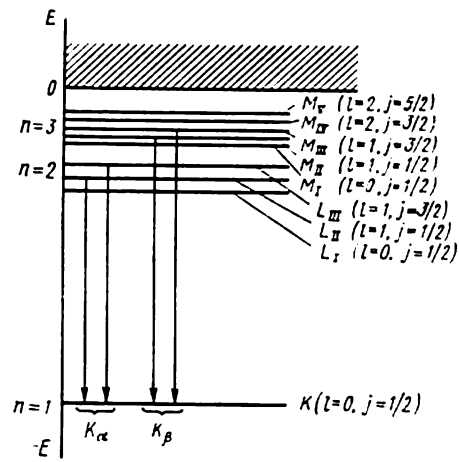


Fig. 6.15

termes liées à l'achèvement des couches d et f (pour plus de détails, voir § 6.6). En pratique, la loi de Moseley est mise à profit pour la détermination des numéros d'ordre des éléments.

Structure fine des raies du spectre caractéristique des rayons X. — Une étude détaillée des raies caractéristiques du spectre de rayonnement X a permis de mettre en évidence leur structure fine. Il est apparu que toutes les raies des séries K sont doublets et que les raies des autres séries présentent une structure encore plus compliquée. Cette structure multiplète reflète la structure multiplète de toutes les couches à partir de celle à deux quanta. C'est seulement l'état à un seul quantum qui est doublement dégénéré par rapport à l'énergie du fait de l'absence de moment orbital. Les états L à deux quanta sont au nombre de trois (L_I, L_{II} et L_{III}). Un d'eux, à savoir l'état s, correspond à $l = 0$, $j = 1/2$ et les deux autres, états p, correspondent à $l = 1$, $j = 1/2$ et $3/2$. La couche M contient cinq termes différant l'un de l'autre ($l = 0$, $j = 1/2$; $l = 1$, $j = 1/2$ et $3/2$; $l = 2$, $j = 3/2$ et $5/2$) désignés par les symboles M_I, M_{II}, M_{III}, M_{IV}, M_V, la couche N en a sept, et la couche O, neuf (v. fig. 6.14 et 6.15). Les transitions entre les différents niveaux se déterminent

par les règles de sélection du nombre quantique orbital l ($\Delta l = \pm 1$) et du nombre quantique interne j ($\Delta j = 0, \pm 1$). On ne perdra pas de vue que dans le cas de l'émission de rayons X, dont la longueur d'onde est comparable aux dimensions atomiques, le calcul de la probabilité des transitions à l'approximation dipolaire ne peut pas donner de résultats suffisamment précis. Dans ces conditions il faut tenir compte des moments quadrupolaires pour lesquels les transitions de $\Delta l = 0, \pm 2$ sont permises et les transitions de $\Delta l = \pm 1$ sont interdites (v. § 3.14).

Lorsque la différence de potentiel V_p qui accélère les électrons dans le tube à rayons X augmente, ce sont les séries de plus grande longueur d'onde qui apparaissent les premières. Les séries K apparaissent les dernières. Chaque raie de la série d'un élément donné se caractérise par son *potentiel d'excitation critique* $V_{p\ cr}$ qui correspond à l'énergie de seuil nécessaire pour l'ionisation interne d'une couche donnée [1]. Comme on le voit sur le diagramme des niveaux d'énergie de l'atome représenté sur la fig. 6.15, la série K d'un élément donné se caractérise par un seul potentiel d'excitation critique correspondant au passage de l'électron de la couche K au premier niveau libre situé près de $E = 0$, la série L, par trois potentiels et la série M par cinq potentiels. Le Tableau 6.5 indique les valeurs critiques des potentiels d'excitation pour la série K de cinq éléments pris au commencement, au milieu et à la fin du Tableau périodique des éléments de Mendéléev.

On voit qu'avec l'augmentation du nombre atomique Z les séries K s'excitent pour des valeurs toujours plus grandes de $V_{p\ cr}$ et que, comme la loi de Moseley laissait le prévoir, la variation de $\sqrt{V_{p\ cr}}$ en fonction de Z est linéaire. La différence entre les potentiels d'excitation pour les différentes séries des atomes de molybdène et d'uranium est illustrée par le Tableau 6.6.

Tableau 6.5

Elément	Na	Fe	Mo	W	U
Z	11	26	42	74	92
V_{pcr}, kV	1,07	7,1	20	69,3	115,0

Tableau 6.6

Elément	Potentiels d'excitation pour différentes séries, kV			
	N	M	L	K
Mo	0,06	0,5	2,9	20
U	1,4	5,5	21,7	115,0

Absorption et diffusion des rayons X. — Au cours de son passage à travers la matière, le faisceau monochromatique de rayons X subit

[1] Les valeurs critiques des potentiels d'excitation et d'ionisation des atomes, qui confirment la nature discrète des états énergétiques des atomes, ont été observées pour la première fois dans les expériences de Franck et Hertz (1914).

un affaiblissement par suite de deux phénomènes qui sont l'absorption et la diffusion. Le coefficient d'affaiblissement μ caractérise la décroissance de l'intensité initiale I_{X_0} sur un certain trajet dx par suite des phénomènes indiqués: $-dI_X = \mu I_X\, dx$. En intégrant cette équation sur le trajet du faisceau dans une couche de matière d'épaisseur d, on obtient pour l'affaiblissement une loi exponentielle:

$$I_X(d) = I_{X_0} \exp(-\mu d). \qquad (6.16)$$

Le coefficient d'affaiblissement μ se mesure en m^{-1}. Comme le montre la comparaison de deux cas de l'enregistrement de l'absorption des rayons X représentés sur les fig. 6.16, *a* et *b*, le coefficient μ dépend non seulement de la nature du matériau mais aussi dans une large mesure de la géométrie de l'expérience, à savoir de la relation entre la surface d'entrée S_{ent} de l'orifice du détecteur de rayonnement, la section transversale S_X du faisceau à étudier, l'épaisseur d de l'échantillon et la distance l séparant l'échantillon et le détecteur. Pour $S_{ent} \approx S_X$, $d > S_{ent}^{1/2}$ et $l > (S_{ent})^{1/2}$, l'affaiblissement du faisceau sera déterminé non seulement par l'absorption vraie de coefficient μ_{abs} mais également par la diffusion du rayonnement X dans la matière (coefficient μ_{dif}). Dans ces conditions $\mu = \mu_{abs} + \mu_{dif}$. Dans le cas contraire où $S_X \gg S_{ent}$, $(S_{ent})^{1/2} \gtrsim d$, $(S_X)^{1/2} \gtrsim l$, l'affaiblissement par diffusion ne joue pratiquement aucun rôle parce qu'il se produit une compensation mutuelle des quanta issus du faisceau direct par quanta diffusés dans d'autres parties de l'échantillon (v. fig. 6.16, *b*). Dans ces conditions $\mu \approx \mu_{abs}$. Il est apparu que $\mu_{abs} \sim Z^4\lambda^3$, c'est-à-dire que ce coefficient dépend fortement du numéro atomique Z et de la longueur d'onde du rayonnement X. Par exemple, il est facile de calculer que pour une même longueur d'onde l'affaiblissement d'un rayonnement X est 150 fois plus fort dans des tissus osseux (constitués essentiellement de

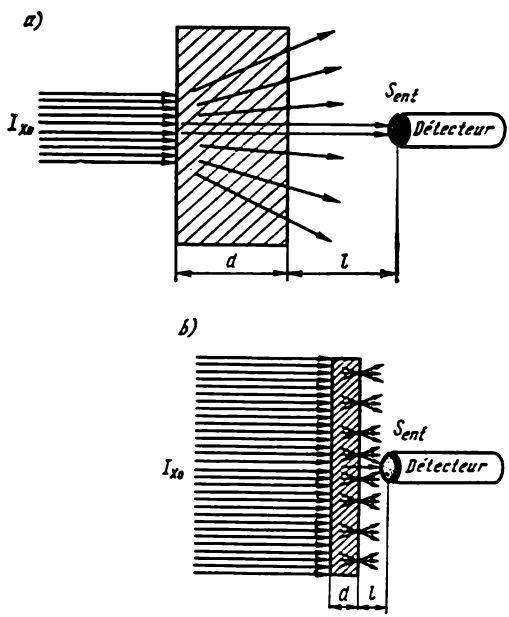


Fig. 6.16

phosphate tricalcique $Ca_3(PO_4)_2$) que dans des tissus musculaires (constitués essentiellement d'eau H_2O)[1].

Le spectre d'absorption du rayonnement X (fig. 6.17, *a*) diffère nettement du spectre d'absorption dans le domaine optique. Si lors de l'absorption de la lumière dans des vapeurs ou des gaz on observe une série de maximums coïncidant avec les raies de la série principale (raies de Fraunhofer) et le spectre ne devient continu

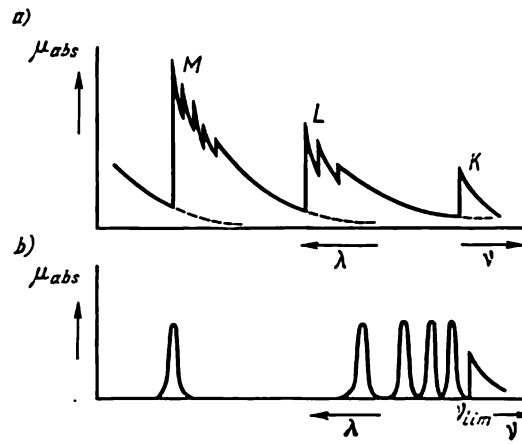


Fig. 6.17

que pour $\nu > \nu_{lim}$ (fig. 6.17, *b*), le spectre d'absorption du rayonnement X est continu pour toutes les valeurs de la fréquence [2].

Sous l'effet de la lumière un électron optique peut passer de l'état de nombre quantique réduit $n' = 1$ à des états excités plus énergétiques ($n' = 2, 3, 4, \ldots$) en absorbant des photons d'énergies $h\nu_1 = E_{2'} - E_{1'}$, $h\nu_2 = E_{3'} - E_{1'}$, $h\nu_3 = E_{4'} - E_{1'}$, et ainsi de suite. Par contre, la couche K est interne, les couches situées au-dessus d'elle sont entièrement remplies par les électrons et le passage à ces couches est interdit par le principe de Pauli. C'est pourquoi un électron ne peut passer du niveau K qu'à des états situés plus haut que la couche la plus haute remplie d'électrons. Ceci est valable également pour l'absorption du rayonnement X par les couches L et M. Les courbes $\mu_{abs}(\lambda)$ représentées sur la fig. 6.17, *a* peuvent être considérées comme une superposition de courbes $\mu_{abs}(\lambda)$ distinctes dont chacune suit la loi $\mu_{abs} \sim \lambda^3$ et tombe à zéro pour des valeurs de λ coïncidant avec les limites des séries correspondantes. La pro-

---

[1] Indiquons à titre de comparaison qu'un faisceau de lumière visible est affaibli e fois (2,7 fois) dans une couche d'eau pure d'environ 1 km d épaisseur. Pour affaiblir autant de fois un faisceau de rayons X il suffit une couche d'eau de 5 cm.

[2] A remarquer que l'échelle en abscisses de la fig. 6.17, *a* est environ 1000 fois plus grande que l'échelle de la fig. 6.17, *b*.

babilité de photo-ionisation d'un atome par le rayonnement X est d'autant plus grande que l'énergie $h\nu$ du quantum est plus voisine de $h\nu_{\text{lim}}$. La croissance de μ_{abs} dans l'intervalle de longueurs d'onde $\lambda_{K\text{lim}} < \lambda < \lambda_{L\text{lim}}$ est due essentiellement à l'augmentation de la probabilité d'absorption des photons au fur et à mesure que leur énergie s'approche de l'énergie de photo-ionisation de la couche L. La même remarque s'applique également à l'allure de la courbe $\mu_{\text{abs}}(\lambda)$ dans l'intervalle de longueurs d'onde $\lambda_{L\,\text{lim}} < \lambda < \lambda_{M\,\text{lim}}$. Le spectre d'absorption possède une structure fine au voisinage des limites des séries L, M, etc., qui est liée à la décomposition spin-orbite (relativiste) des termes correspondants. Comme il résulte du diagramme énergétique de la fig. 6.15, il y a trois pics situés l'un près de l'autre au voisinage de la frontière de la série L, cinq pics au voisinage de la frontière de la série M, et ainsi de suite.

§ 6.6. Système périodique des éléments de Mendéléev

Selon la théorie de l'atome d'hydrogène de Schrödinger que nous avons étudiée au § 3.12, à chaque valeur du nombre quantique principal n correspondent n^2 états quantiques différents caractérisés par un nombre quantique orbital l et un nombre quantique magnétique m. Dans un champ nucléaire purement coulombien, ces états sont dégénérés. Comme il s'ensuit de l'équation de Klein-Gordon-Fock (v. § 3.13), la prise en compte du terme relativiste lève la dégénérescence si bien que le niveau se décompose en $(2l + 1)$ sous-niveaux distincts. La prise en compte du spin conduit, en vertu de l'équation de Dirac (v. § 3.13), à la duplication des états quantiques, leur nombre atteignant $2n^2$ (v. Tableau 6.2). Dans les états s il y a dégénérescence par rapport à la coordonnée de spin, dans tous les autres états de $l > 0$, le nombre de termes s'élève à $(2l + 1)$ par suite de l'interaction spin-orbite.

Une combinaison donnée de quatre nombres atomiques (n, l, m, s) caractérise entièrement l'état de chaque électron dans tout atome. Le description quantique du comportement des électrons dans des atomes à plusieurs électrons à l'aide d'orbitales monoélectroniques est bien confirmée par le fait que les conclusions déduites de la mécanique quantique sont en accord avec les lois du *Système périodique des éléments de Mendéléev* (1869). Cet accort peut être vérifié par exemple au moyen de spectres optiques des atomes qui caractérisent l'état des couches électroniques externes et de spectres de rayons X qui reflètent l'état des couches internes des atomes.

Le principe d'indiscernabilité des particules quantiques identiques et le principe d'exclusion de Pauli qui en découle pour les électrons (v. § 5.2), ainsi que le principe selon lequel tout système tend à prendre l'état d'énergie minimale, sont à la base de la théorie moderne de la variation périodique des propriétés optiques, chimiques et électriques des atomes avec une croissance monotone de la

charge eZ de leurs noyaux et donc du nombre total d'électrons dans leur couche. Si le principe d'exclusion de Pauli n'existait pas, tous les électrons dans chaque atome se trouveraient dans l'état $1s$. Pourtant la tendance de tout système quantique contenant des fermions vers un minimum d'énergie est limitée par le principe de Pauli.

Il résulte de tout ce qui précède que les propriétés des atomes de divers éléments peuvent être très voisines les unes des autres et se répéter périodiquement, lorsque Z augmente, si la structure électronique de leurs couches externes (de valence) est la même et se répète périodiquement. Comme le montre le Tableau 6.2, dans l'état normal d'un atome, la couche K à un quantum peut contenir au plus deux électrons, ce qui est réalisé dans l'hélium. La couche L ($n = 2$) ne peut recevoir que huit électrons: deux dans l'état s et six dans l'état p. C'est la couche saturée du néon. La couche M ($n = 3$) peut recevoir 18 électrons: deux dans l'état s, six dans l'état p et dix dans l'état d. Pour la couche N, à ces états s'ajoute encore l'état f comportant 14 places vacantes. Ainsi la « capacité » de la couche N s'élève à 32 électrons. La couche O ($n = 5$) peut théoriquement recevoir 50 électrons (ici, aux états s, p, d et f s'ajoute l'état g comportant 18 places vacantes).

La répartition des électrons d'un atome dans les différents états quantiques possibles est indiquée pour tous les éléments actuellement connus du Système périodique des éléments de Mendéléev dans le Tableau 6.7. On y trouve également les désignations des couches et des états correspondants, ainsi que les *premiers potentiels d'ionisation des atomes.*

La variation des potentiels d'ionisation V_i des éléments en fonction de leur numéro atomique est représentée sur la fig. 6.18. On voit que la valeur de V_i est minimale pour des atomes monovalents de métaux alcalins, dont la couche externe contient un seul électron dans l'état s. Les valeurs de V_i sont maximales pour des atomes de gaz inertes, dont les couches s et p sont entièrement remplies. Le potentiel d'ionisation subit une brusque variation lorsqu'on passe d'un élément à un autre à l'intérieur des première ($n = 1$), deuxième ($n = 2$) et troisième ($n = 3$) périodes du tableau de Mendéléev. Ceci tient à l'augmentation de l'énergie à $n = \text{C}^{\text{te}}$ par suite de la croissance de Z lors du remplissage de la couche correspondante s ou p. Conformément à la « capacité électronique » des couches K, L et M, la première période contient seulement deux atomes (d'hydrogène et d'hélium), les deuxième et troisième, huit atomes chacune (de Li à Ne et de Na à Ar). A partir du potassium ($Z = 19$), le remplissage des couches présente certaines « anomalies » qui sont faciles à expliquer en partant de la position énergétique relative des différents termes et en tenant compte du fait que l'énergie d'un terme dépend non seulement du nombre quantique principal n mais également du nombre quantique orbital l. Comme il en résulte de la formule (3.326), pour une valeur donnée du nombre quantique prin-

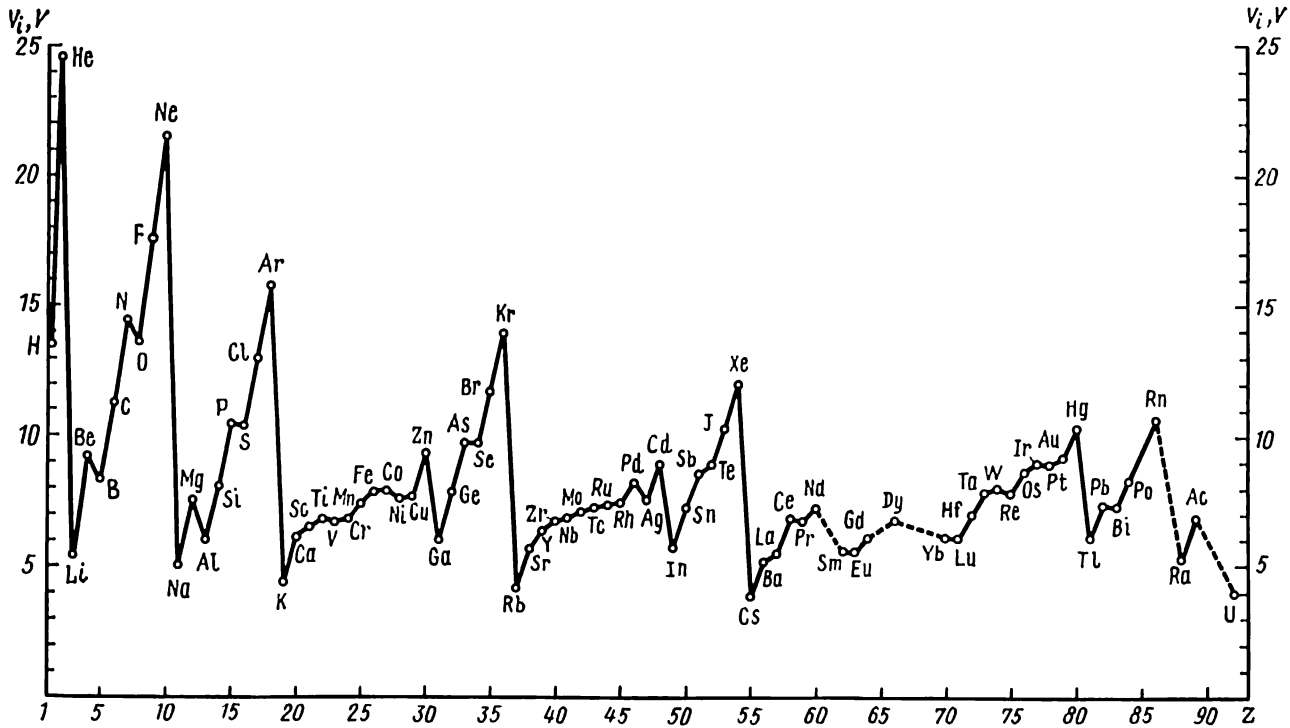

V_i, V
25
20
15
10
5
He
Ne
Ar
Kr
Xe
Rn
H
Li
Be
B
C
N
O
F
Na
Mg
Al
Si
P
S
Cl
K
Ca
Sc
Ti
V
Cr
Mn
Fe
Co
Ni
Cu
Zn
Ga
Ge
As
Se
Br
Rb
Sr
Y
Zr
Nb
Mo
Tc
Ru
Rh
Pd
Ag
Cd
In
Sn
Sb
Te
J
Cs
Ba
La
Ce
Pr
Nd
Sm
Eu
Gd
Dy
Yb
Lu
Hf
Ta
W
Re
Os
Ir
Pt
Au
Hg
Tl
Pb
Bi
Po
Ra
Ac
U
1
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
75
80
85
90
Z

Fig. 6.18

Tableau 6.7

Période	Z	Élément	K	L		M			N				O				P			Q	Potentiel d'ionisation V_i, V
			1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6f	7s	
1	1	H	1																		13,595
	2	He	2																		24,58
2	3	Li	2	1																	5,39
	4	Be	2	2																	9,32
	5	B	2	2	1																8,29
	6	C	2	2	2																11,264
	7	N	2	2	3																14,54
	8	O	2	2	4																13,61
	9	F	2	2	5																17,418
	10	Ne	2	2	6																21,559
3	11	Na	2	2	6	1															5,138
	12	Mg	2	2	6	2															7,64
	13	Al	2	2	6	2	1														5,98
	14	Si	2	2	6	2	2														8,149
	15	P	2	2	6	2	3														10,55
	16	S	2	2	6	2	4														10,357
	17	Cl	2	2	6	2	5														13,01
	18	Ar	2	2	6	2	6														15,755
4 Groupe du fer	19	K	2	2	6	2	6		1												4,339
	20	Ca	2	2	6	2	6		2												6,11
	21	Sc	2	2	6	2	6	1	2												6,56
	22	Ti	2	2	6	2	6	2	2												6,83
	23	V	2	2	6	2	6	3	2												6,74
	24	Cr	2	2	6	2	6	5	1												6,76
	25	Mn	2	2	6	2	6	5	2												7,43
	26	Fe	2	2	6	2	6	6	2												7,89
	27	Co	2	2	6	2	6	7	2												7,86
	28	Ni	2	2	6	2	6	8	2												7,63
	29	Cu	2	2	6	2	6	10	1												7,72
	30	Zn	2	2	6	2	6	10	2												9,39
	31	Ga	2	2	6	2	6	10	2	1											6,00
	32	Ge	2	2	6	2	6	10	2	2											7,88
	33	As	2	2	6	2	6	10	2	3											9,81
	34	Se	2	2	6	2	6	10	2	4											9,75
	35	Br	2	2	6	2	6	10	2	5											11,84
	36	Kr	2	2	6	2	6	10	2	6											13,996
5 Groupe du palladium	37	Pb	2	2	6	2	6	10	2	6			1								4,176
	38	Sr	2	2	6	2	6	10	2	6			2								5,69
	39	Y	2	2	6	2	6	10	2	6	1		2								6,38
	40	Zr	2	2	6	2	6	10	2	6	2		2								6,83
	41	Nb	2	2	6	2	6	10	2	6	4		1								6,88
	42	Mo	2	2	6	2	6	10	2	6	5		1								7,13
	43	Tc	2	2	6	2	6	10	2	6	6		1								7,23
	44	Ru	2	2	6	2	6	10	2	6	7		1								7,36
	45	Rh	2	2	6	2	6	10	2	6	8		1								7,46
	46	Pd	2	2	6	2	6	10	2	6	10										8,33

Période	Z	Elément	K	L		M			N				O				P				Q	Potentiel d'ionisation V_i, V
			1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6f	7s		
5 Groupe du palladium	47	Ag	2	2	6	2	6	10	2	6	10		1									7,57
	48	Cd	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2									8,99
	49	In	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	1								5,78
	50	Sn	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	2								7,33
	51	Sb	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	3								8,64
	52	Te	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	4								9,01
	53	I	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	5								10,44
	54	Xe	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6								12,127
6 Terres rares (lanthanides)	55	Cs	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6			1					3,893
	56	Ba	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6			2					5,21
	57	La	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6	1		2					5,61
	58	Ce	2	2	6	2	6	10	2	6	10	1	2	6	1		2					6,91
	59	Pr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	2	6	1		2					5,76
	60	Nd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	3	2	6	1		2					6,31
	61	Pm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	4	2	6	1		2					—
	62	Sm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	5	2	6	1		2					5,6
	63	Eu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	6	2	6	1		2					5,67
	64	Gd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6	1		2					6,16
	65	Tb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	8	2	6	1		2					6,74
	66	Dy	2	2	6	2	6	10	2	6	10	9	2	6	1		2					6,82
	67	Ho	2	2	6	2	6	10	2	6	10	10	2	6	1		2					—
	68	Er	2	2	6	2	6	10	2	6	10	11	2	6	1		2					6,08
	69	Tm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	12	2	6	1		2					6,14
	70	Yb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	13	2	6	1		2					6,26
	71	Ln	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	1		2					6,15
6 Groupe du platine	72	Hf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	2		2					5,5
	73	Ta	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	3		2					7,88
	74	W	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	4		2					7,98
	75	Re	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	5		2					7,87
	76	Os	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6		2					8,7
	77	Ir	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	7		2					9,2
	78	Pt	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	8		2					8,96
	79	Au	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		1					9,22
	80	Hg	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2					10,434
	81	Tl	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	1				6,106
	82	Pb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	2				7,415
	83	Bi	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	3				7,287
	84	Po	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	4				8,2
	85	At	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	5				9,2
	86	Rn	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6				10,745
7 Actinides	87	Fr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6		1		3,98
	88	Ra	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6		2		5,277
	89	Ac	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6		2		6,89
	90	Th	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	1	2	6	1	2		6,95
	91	Pa	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	2	6	1	2		—

Période	Z	Elément	K	L		M			N				O				P			Q	Potentiel d'ionisation V_i, V
			1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6f	7s	
7 Actinides	92	U	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	3	2	6	1	2	6,2
	93	Np	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	4	2	6	1	2	
	94	Pu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	5	2	6	1	2	
	95	Am	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	6	2	6	1	2	
	96	Cm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	7	2	6	1	2	
	97	Bk	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	8	2	6	1	2	
	98	Cf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	9	2	6	1	2	
	99	Es	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	10	2	6	1	2	
	100	Fm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	11	2	6	1	2	
	101	Md	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	12	2	6	1	2	
	102	No	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	13	2	6	1	2	
	103	Lr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	1	2	
	104	Ku	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	2	2	
	105	E—Ta	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	3	2	
	106	?	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	4	2	

cipal n, l'énergie de l'électron dans un atome augmente en même temps que le nombre l, c'est-à-dire que $(\Delta E/\Delta l)_{n=\text{Cte}} > 0$, alors que pour une valeur donnée du nombre quantique orbital l elle augmente avec n, c'est-à-dire que $(\Delta E/\Delta n)_{l=\text{Cte}} > 0$.

Si pour les atomes légers la variation de l'énergie en fonction du nombre quantique orbital l ne se traduit que par une petite correction relativiste, le rôle principal étant joué par la variation de l'énergie en fonction du nombre quantique principal n, avec l'augmentation du nombre d'électrons dans l'atome la dépendance de l'énergie des électrons périphériques vis-à-vis du nombre l devient de plus en plus importante. C'est pourquoi il se peut que $E(n+1, l_1)$ soit inférieur à $E(n, l_2)$ pour $l_2 > l_1$. Par exemple, les expériences spectroscopiques sur la position relative des termes montrent que $E(n=4, l=0) < E(n=3, l=2)$, $E(n=5, l=0) < E(n=4, l=2)$, $E(n=6, l=0) < E(n=4, l=3)$ et $E(n=6, l=0) < E(n=5, l=3)$. Ainsi, tout système ayant tendance à occuper l'état quantique avec l'énergie la plus faible possible, les électrons commencent à passer à l'état $4s$ avant de remplir entièrement la couche M à trois quanta ; l'état $3d$ ne commence à se remplir qu'à partir du scandium ($Z = 21$) et les sous-couches $3d$ ne sont remplies par dix électrons que chez le cuivre. Les huit éléments de $Z = 21$ à 28 ayant une sous-couche $3d$ incomplète forment le *groupe de transition* [1]. Le groupe de transition est encore appelé groupe

[1] Les éléments ayant leurs sous-couches d et f complètes sont appelés éléments de *groupes principaux* et les éléments dont ces sous-couches se remplissent progressivement sont dits éléments de *groupes de transition*.

(ou famille) du fer parce qu'il contient l'élément de $Z = 26$ (Fe). Le groupe qui le suit est un groupe principal de huit éléments (du cuivre au krypton). Le groupe de transition suivant dans lequel il se produit le remplissage de la sous-couche $4d$ est le groupe du palladium comprenant huit éléments. Ce remplissage commence chez l'yttrium ($Z = 39$) et s'achève chez le palladium ($Z = 46$). Le palladium est suivi de nouveau par un groupe principal de huit éléments (de l'argent au xénon). Ainsi, la quatrième période contient, de même que la cinquième période du Tableau de Mendéléev, 18 éléments. Comme le montrent le Tableau 6.7 et la fig. 6.18, au cours du remplissage des états $3d$ et $4d$ respectivement le potentiel d'ionisation reste presque inchangé lorsque Z augmente. Les autres propriétés physiques et chimiques des éléments de transition varient elles aussi faiblement, ce qui s'explique par la structure pratiquement inchangée de la couche périphérique (de valence) qui est responsable de ces propriétés.

La sixième période du Tableau de Mendéléev contient 32 éléments. Les quinze éléments (du lanthane au lutécium) constituent le *groupe de transition des terres rares* (*lanthanides*) et les sept éléments suivants (du hafnium au platine) forment le *groupe de transition du platine*. Dans le groupe des lanthanides ($Z = 57$ à 71), une très faible variation du potentiel d'ionisation (et des autres propriétés physiques et chimiques) avec le numéro atomique Z s'explique par le remplissage de la sous-couche incomplète profonde $4f$ dans la couche N qui est protégée presque complètement contre les actions externes par les couches O et P qui possèdent dans tous les lanthanides une structure électronique inchangée. Dans le groupe du platine ($Z = 72$ à 78), le potentiel d'ionisation et les autres propriétés des atomes dépendant de la structure de la couche de valence varient eux aussi faiblement avec le nombre atomique Z (mais plus fortement que chez les lanthanides). Ceci s'explique par le fait que dans le groupe du platine la sous-couche à remplir entièrement est la sous-couche $5d$ qui se situe immédiatement en dessous de la couche P constituée de deux électrons dans l'état $6s$.

La sixième période se termine par huit éléments du groupe principal (de Au à Rn) dans lequel il se produit un remplissage progressif de la sous-couche de valence $6p$. Comme le montre la fig. 6.18, le potentiel d'ionisation commence de nouveau à varier de façon appréciable.

La septième et dernière période du Tableau des éléments actuellement connus contient, en plus du francium ($Z = 87$) et du radium ($Z = 88$), encore un groupe de transition comprenant 15 éléments rares (de l'actinium au lawrencium) que l'on appelle *série des actinides*. Dans les atomes des éléments de ce groupe c'est la sous-couche $5f$ de la couche O qui se remplit progressivement, la structure électronique des couches P et Q externes étant inchangée (v. Tabl. 6.7). Les derniers des éléments, préparés par les techniques récentes de la radioactivité artificielle, l'élément 104 (le kurtchatovium Ku)

et l'élément 105 (il n'a pas encore reçu de dénomination définitive et s'appelle pour l'instant équatantale E—Ta) ne sont pas à ce qu'il paraît des actinides. D'après ses propriétés, le kurtchatovium se rapproche plutôt du hafnium ($Z = 72$), et l'élément 105 du tantale ($Z = 73$).

Ainsi, sont les « analogues chimiques » ceux des éléments du Tableau de Mendéléev qui possèdent une structure similaire de la couche électronique périphérique. Les atomes de ces éléments ont des spectres optiques similaires (par exemple, Li, Na, K, Pb, Cs, Fr ou Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra). La répétition de la structure de la couche électronique périphérique est à l'origine de la périodicité des propriétés chimiques, optiques et électriques des éléments. La *valence d'un atome* est liée au nombre d'électrons dans la couche externe, car au cours des réactions chimiques les atomes interagissent les uns avec les autres principalement par leurs couches externes. La similitude entre les spectres d'arc des atomes et les spectres d'étincelle des ions d'éléments qui les suivent dans le Tableau de Mendéléev est facile à expliquer par le fait que lorsqu'un des électrons est arraché à la couche périphérique d'un atome de numéro atomique Z, la structure de la couche électronique de l'ion devient pour tous les éléments des groupes principaux la même que celle d'un atome de numéro atomique ($Z - 1$).

Tableau 6.8

Z	1	2	3	5	6	8	9	10	11	13
Elément	H	He	Li	B	C	O	F	Ne	Na	Al
Affinité pour l'électron χ_a, eV	0,75	0,08	0,52	0,3	1,2	1,46	3,4	0,0	0,35	0,5

Z	14	15	16	17	18	29	35	36	53	79	80
Elément	Si	P	S	Cl	Ar	Cu	Br	Kr	I	Au	Hg
Affinité pour l'électron χ_a, eV	1,4	0,8	2,1	3,8	0,0	1,9	3,6	0,0	3,3	2,4	1,8

Le Tableau 6.8 indique les valeurs de l'énergie qui se dégage lorsqu'un électron additionnel est lié à divers atomes. Cette énergie de formation d'un ion négatif à partir d'un atome est appelée *affinité*

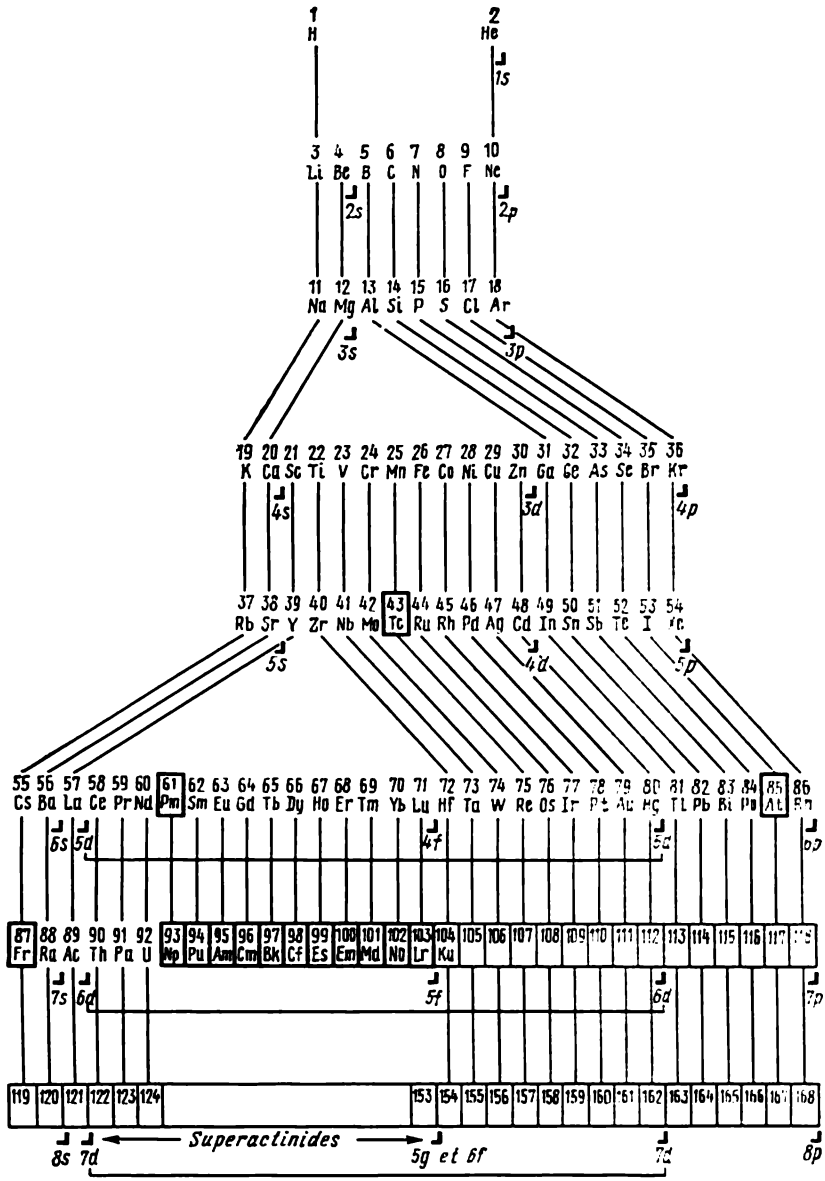


Fig. 6.19

de l'atome pour l'électron (ou tout simplement *affinité électronique*) et se note χ_a. On voit que pour les atomes de gaz inertes, dont la couche externe est saturée, $\chi_a = 0$. L'affinité électronique est ma-

ximale pour les atomes d'halogènes (F, Cl, Br, I) dans lesquels il ne manque qu'un seul électron pour former une couche périphérique « octet ». Vu que dans les atomes de métaux alcalins (Na, K, Rb, Cs, Fr) les électrons périphériques sont très faiblement liés aux atomes, lorsque les atomes d'halogènes (X) se rapprochent des atomes de métaux alcalins (M), il est plus facile pour l'électron de passer du métal à l'halogène en formant une molécule correspondante présentant une liaison dite hétéropolaire ou ionique (v. § 5.4). La réaction correspondant à ce processus peut s'écrire sous la forme $M + X \rightarrow M^+ + X^- \rightarrow MX$. Par exemple, $Na + Cl \rightarrow Na^+ + Cl^- \rightarrow$ $\rightarrow NaCl$.

La fig. 6.19 représente le système périodique des éléments (d'après Seaborg) qui contient en plus des éléments déjà découverts les éléments de la septième période du Tableau de Mendéléev (dans ce cas les sous-couches $6d$ et $7p$ se trouvent entièrement remplies) ainsi qu'une nouvelle, huitième, période constituée de 32 éléments formant une série hypothétique des *superactinides*.

On sait que des noyaux lourds peuvent se désintégrer spontanément [1]. D'après le modèle hydrodynamique du noyau, la probabilité de ce processus se détermine par le paramètre Z^2/A, où $A = Z + N$ est le nombre de masse. Plus grand est ce paramètre, plus élevé est le rapport des forces de répulsion coulombienne des parties du noyau aux forces de « tension superficielle » dans la « goutte » de liquide nucléaire, c'est-à-dire moins stable est le noyau. Par exemple, pour l'atome de kurtchatovium ($Z = 104$, $A = 260$), la période de la désintégration spontanée ne vaut que 0,3 s. Le phénomène de désintégration spontanée constitue la cause principale de ce que le Système périodique des éléments ne contient qu'un nombre limité d'atomes stables. La théorie du noyau prédit qu'on peut obtenir des éléments jusqu'à $Z = 126$. Il est possible que dans ce cas il existe des « îlots de stabilité » au voisinage de $Z = 110$ et $Z = 114$. Actuellement, on mène des recherches intenses afin de découvrir de nouveaux éléments.

§ 6.7. Influence d'un champ magnétique sur les spectres atomiques

Lois expérimentales des effets Zeeman normal et anormal. — Chaque atome des éléments du Tableau périodique émet, lorsqu'il est excité, son propre spectre de fréquences. Néanmoins il est possible de faire varier dans une certaine mesure tant la fréquence que la polarisation du rayonnement lumineux d'un atome en soumettant ce dernier à une action extérieure. Une telle action s'effectue lorsque les atomes émetteurs sont placés dans un champ magnétique $\vec{\mathcal{H}}$ ou dans un champ électrique $\vec{\mathcal{E}}$.

---

[1] Ce phénomène a été découvert par les savants soviétiques Flerov et Petrjak (1940).

Examinons d'abord l'influence d'un champ magnétique statique uniforme sur les spectres atomiques. Ce phénomène a été découvert pour la première fois par Zeeman (1896) et porte le nom d'*effet Zeeman*. On distingue un *effet Zeeman normal* ou *simple* et un *effet Zeeman anormal* ou *complexe* [1].

Un gaz (ou une vapeur) excité placé dans un champ magnétique (fig. 6.20, *a*) ne change naturellement pas, par suite de l'effet Zeeman normal ou anormal, ses caractéristiques spectrales d'une façon tellement radicale que le spectre caractéristique de luminescence s'en trouve modifié. Les contributions magnétiques aux termes énergétiques se traduisent en règle générale par de petites corrections dues à l'interaction entre les moments magnétiques de l'atome (moment total μ_j, moment orbital μ_l, moment de spin μ_s) avec le champ magnétique extérieur $\vec{\mathcal{H}}$.

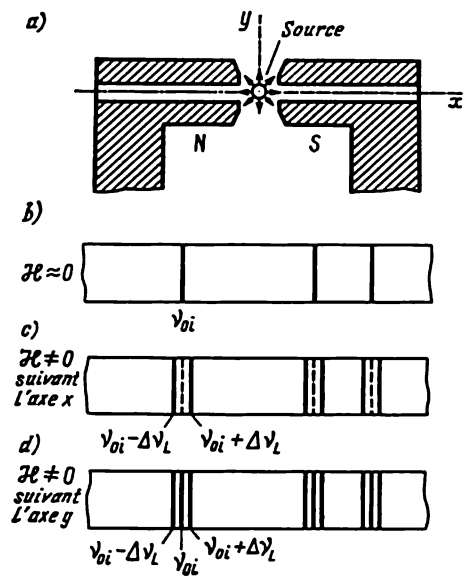


Fig. 6.20

L'effet Zeeman normal s'observe dans les atomes de parahélium (termes singlets) et de métaux alcalins ainsi que dans les atomes de zinc, de cadmium et de mercure. Il consiste en ce que chaque raie spectrale ν_{0i}, singlète pour $\mathcal{H} = 0$ (fig. 6.20, *b*), se décompose dans un champ magnétique en trois composantes (fig. 6.20, *d*) de fréquences ν_{0i}, $\nu_{0i} + \Delta\nu_L$ et $\nu_{0i} - \Delta\nu_L$, où $\Delta\nu_L = |e|\mathcal{H}/4\pi m_0 c = \mu_B \mathcal{H}/h$ est le *déplacement de fréquence de Lorentz*.

Les particularités liées à la direction d'émission (impulsion des photons) et à la polarisation des composantes Zeeman constituent une caractéristique importante de l'effet Zeeman normal. Lorsque le rayonnement est observé dans le sens du champ (suivant l'axe x), on ne constate que deux raies (fig. 6.20, *c*) séparées par un intervalle $2\Delta\nu_L$ et chacune d'elles possède une polarisation circulaire : la raie déplacée vers le rouge par rapport à ν_{0i} a une *polarisation circulaire droite* (PCD) et la raie déplacée vers le violet une *polarisation circulaire gauche* (PCG). Lorsque le rayonnement est émis dans un sens perpendiculaire au champ (suivant l'axe y), on observe trois raies pola-

---

[1] Lorentz (1896) a mis sur pied la première théorie (classique) de l'effet Zeeman fondée sur la théorie électromagnétique de la lumière et sur le concept d'électrons « quasi élastiques », émetteurs de rayons.

risées rectilignement: une non déplacée, dont le vecteur polarisation est parallèle à $\vec{\mathcal{H}}$, et deux déplacées (chacune de $\Delta\nu_L$) dont les vecteurs polarisation sont perpendiculaires à $\vec{\mathcal{H}}$ (fig. 6.21). Les raies déplacées possédant une polarisation circulaire (rayonnement le long de $\vec{\mathcal{H}}$) ou rectiligne (rayonnement perpendiculaire à $\vec{\mathcal{H}}$) sont appelées respectivement composantes σ^- et σ^+. La raie non déplacée ayant une polarisation rectiligne (perpendiculaire à $\vec{\mathcal{H}}$) est appelée composante π[1]. Les photons de polarisation π ne peuvent être émis que dans une direction perpendiculaire au champ.

L'effet Zeeman anormal se manifeste dans le cas où, en l'absence de champ extérieur, la raie spectrale a un caractère multiplet (dou-

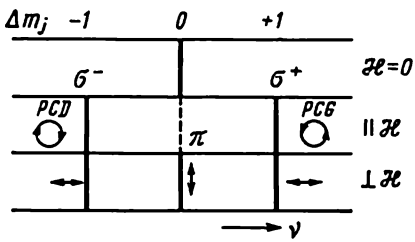


Fig. 6.21

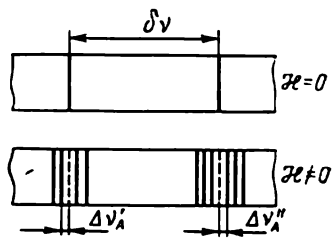


Fig. 6.22

blet, triplet, etc.). Si le champ magnétique n'est pas très intense, au lieu d'un triplet Zeeman ordinaire on obtient une structure plus compliquée de raies spectrales. Par exemple, lors de l'effet Zeeman anormal observé dans le sens perpendiculaire au champ, les raies des doublets de la série principale des métaux alcalins se décomposent de la manière suivante: une raie (ondes longues) du doublet se décompose en quatre raies (quatuor) et une autre en six raies (sextuor). On observe donc dix composantes spectrales (fig. 6.22). Le déplacement de fréquence $\Delta\nu_A$ des raies distinctes des multiplets par suite de l'effet Zeeman anormal ne vérifie pas l'expression de Lorentz pour $\Delta\nu_L$. Selon la *règle de Runge* $\Delta\nu_A = \pm (a/b)\,\Delta\nu_L$, où a et b sont les *coefficients de Runge* se chiffrant par de petits nombres entiers. Par exemple, pour la décomposition des raies doublets de la série principale d'un métal alcalin on a $(a/b) = 2/3$, $4/3$ (pour la raie ondes longues) et 1/3, 1, 5/3 (pour la raie ondes courtes).

Un autre fait établi expérimentalement et appelé *règle de Preston* est que la multiplicité de décomposition et les coefficients de Runge (a/b) dépendent des nombres quantiques l_1, j_1 et l_2, j_2 qui caractérisent les états initial et final d'un atome effectuant une transition avec émission de photons de la raie donnée mais sont indépendants du nombre quantique principal n de ces états. Ainsi, toutes les raies

---

[1] Par convention, une polarisation circulaire est dite droite (σ^-) si le vecteur polarisation tourne dans le sens des aiguilles d'une montre.

doublètes d'une série donnée se décomposent de la même façon sous l'effet Zeeman anormal.

Enfin, un des faits expérimentaux les plus importants est *l'effet Paschen-Back* (1912): lorsque l'intensité du champ magnétique est suffisamment élevée, l'effet Zeeman anormal se transforme en effet Zeeman normal. Pour que cette transformation se réalise, il faut que la valeur de la décomposition Zeeman soit plus grande que la différence de fréquence $\delta\nu$ entre les raies des multiplets (par exemple, des doublets des métaux alcalins). Au lieu d'un multiplet à dix composantes le rayonnement émis par un métal alcalin placé dans un champ magnétique intense se traduit de nouveau par trois raies de fréquences $\Delta\nu = 0$ et $\Delta\nu = \pm\Delta\nu_L$. La théorie classique de Lorentz, dont l'étude sort du cadre de notre exposé, explique bien l'effet Zeeman normal mais est incapable d'interpréter les lois de l'effet anormal.

Effet Zeeman et modèle vectoriel de l'atome. — La théorie de l'effet Zeeman anormal ne peut se construire qu'à l'aide de l'équation de Dirac, c'est-à-dire en tenant compte du spin de l'électron (v. § 3.13). Comme le montre l'équation (3.330), l'hamiltonien exprimant l'énergie totale d'un atome dans un champ extérieur comprend un terme $(\mu_S \bar{\mathcal{H}})$ qui caractérise l'interaction entre le moment magnétique intrinsèque de l'électron et le champ magnétique. Il est évident que suivant l'orientation relative des μ_S et $\bar{\mathcal{H}}$ la contribution magnétique $\Delta\bar{E}_{\bar{\mathcal{H}}}$ à l'énergie peut prendre deux valeurs $(\pm\mu_S\bar{\mathcal{H}})$. Dans le cas général, lorsqu'on tient compte du moment orbital non nul de l'électron, on a

$$\Delta E_{\mathcal{H}} = \mu_{J_a}\mathcal{H}\cos(\widehat{\mathbf{J}_a, \bar{\mathcal{H}}}), \tag{6.17}$$

où $\mu_{J_a} = \mu_L + \mu_S$ est le moment magnétique total de l'atome.

Examinons les lois de l'effet Zeeman anormal en partant du modèle vectoriel général de l'atome à l'approximation du couplage LS. Les moments magnétiques orbital et de spin peuvent s'exprimer par l'intermédiaire des moments cinétiques correspondants:

$$\mu_L = \mu_B P_L/\hbar, \tag{6.18}$$

$$\mu_S = 2\mu_B P_S/\hbar. \tag{6.19}$$

Ces expressions sont une conséquence de la relation générale entre le moment cinétique $\mathbf{P}$ d'une particule chargée (de charge e et de masse m_0) et le moment magnétique μ produit par ce mouvement. Pour un mouvement orbital $\mu_L/P_L = (e/m_0)/2c$, alors que pour des moments propres de l'électron ce rapport est deux fois plus grand [1]: $\mu_S/P_S = (e/m_{0e})/c$. La quantité μ/P est appelée *rapport gyromagnétique* (v. § 1.1). Si, comme on convient de le faire, le rap-

[1] Pour plus de détails, voir § 3.13 et en particulier la formule (3.336).

port gyromagnétique est exprimé en unités atomiques ($\mu_B/\hbar$), on obtient pour le mouvement orbital $\mu_L/P_L = g_L$, où $g_L = 1$, et pour le mouvement de spin $\mu_S/P_S = g_S$, où $g_S = 2$. Le nombre g est appelé *nombre* ou *facteur de Landé* ou *facteur g gyroscopique*. Le facteur g d'un électron étant égal à deux (à des corrections radiatives près), l'orientation du moment magnétique total de l'atome $\mu_a = \mu_{J_a}$ ne coïncide pas avec celle du moment angulaire de l'atome $\mathbf{P}_{J_a} = \mathbf{P}_{L_a} + \mathbf{P}_{S_a}$ (fig. 6.23) [1]. Du point de vue du modèle vectoriel de l'atome, le moment magnétique total μ_{J_a} précessionne dans un champ magnétique extérieur de faible intensité $\mathcal{H}$ à une grande vitesse autour de la direction de $\mathbf{P}_{J_a}$. C'est pourquoi, dans la formule (6.17) le moment μ_{J_a} doit être remplacé par sa valeur moyenne $\langle\mu_{J_a}\rangle$, c'est-à-dire au lieu des valeurs instantanées on doit considérer les valeurs moyennes de μ_{J_a}. Décomposons μ_{J_a} en une composante $\mu_{\parallel}$ parallèle à $\mathbf{P}_{J_a}$ et une composante $\mu_{\perp}$ perpendiculaire à $\mathbf{P}_{J_a}$.

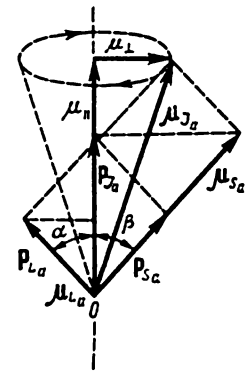


Fig. 6.23

On voit que $\mu_{\perp} = 0$, car en prenant la moyenne temporelle on trouve une direction opposée à toute direction de $\mu_{\perp}$. Ainsi la valeur moyenne temporelle $\langle\mu_{J_a}\rangle$ du moment magnétique d'un atome est égale à la composante $\mu_{\parallel}$. Avec les valeurs moyennes l'expression (6.17) prend la forme

$$\langle\Delta E_{\mathcal{H}}\rangle = -\mu_{\parallel}\mathcal{H}\cos(\widehat{\mathbf{P}_{J_a}, \mathcal{H}}), \tag{6.20}$$

où

$$\mu_{\parallel} = \frac{1}{\hbar}\mu_B P_{L_a}\cos(\widehat{\mathbf{P}_{L_a}, \mathbf{P}_{J_a}}) + \frac{2}{\hbar}\mu_B P_S\cos(\widehat{\mathbf{P}_S, \mathbf{P}_{J_a}}). \tag{6.21}$$

On tire de la fig. 6.23, en utilisant la formule pour le carré du côté opposé à l'angle aigu,

$$\cos\alpha = \cos(\widehat{\mathbf{P}_L, \mathbf{P}_J}) = \frac{P_L^2 + P_J^2 - P_S^2}{2P_L P_J}, \tag{6.22}$$

$$\cos\beta = \cos(\widehat{\mathbf{P}_S, \mathbf{P}_J}) = \frac{P_S^2 + P_J^2 - P_L^2}{2P_S P_J}. \tag{6.23}$$

Compte tenu des (6.22) et (6.23), l'expression (6.21) devient

$$\mu_{\parallel} = \frac{\mu_B P_J}{\hbar}\left(1 + \frac{P_J^2 + P_S^2 - P_L^2}{2P_J}\right). \tag{6.24}$$

[1] La charge de l'électron étant négative, les vecteurs $\mathbf{P}_L$ et μ_L, $\mathbf{P}_S$ et μ_S doivent être en réalité orientés dans des sens opposés. Puisque c'est seulement la direction de la droite le long de laquelle est orienté chacun des moments qui importe, le signe de la charge de l'électron peut être négligé.

Comme il résulte de la formule (3.246), $P_L^2 = L(L+1)\hbar^2$. Remarquons seulement qu'au § 3.11 nous avons considéré le moment $\mathbf{P}_l$ d'un rotateur quantique rigide (RQR) au lieu du moment d'un atome $\mathbf{P}_{L_a}$, mais cette différence de désignations n'est pas fondamentale. La formule (3.246) est valable non seulement pour un moment orbital mais également pour les RQR de toute nature. Il est évident qu'elle est valable aussi pour le moment total $\mathbf{P}_{J_a}$, qui se réduit à $\mathbf{P}_{L_a}$ avec $\mathbf{P}_{S_a} = 0$, et pour le moment de spin $\mathbf{P}_{S_a}$ de l'électron. On peut donc écrire

$$P_{J_a}^2 = J_a(J_a+1)\hbar^2,$$
$$P_S^2 = S_a(S_a+1)\hbar^2.$$

En introduisant ces valeurs des moments de l'atome dans la formule (6.24), on obtient

$$\mu_{\parallel} = \frac{\mu_B P_{J_a}}{\hbar}\left[1 + \frac{J_a(J_a+1)+S_a(S_a+1)-L_a(L_a+1)}{2J_a(J_a+1)}\right], \qquad (6.25)$$

ou encore

$$\frac{\mu_{\parallel}}{P_{J_a}} = g_a\left(\frac{\mu_B}{\hbar}\right), \qquad (6.26)$$

où

$$g_a = 1 + \frac{J_a(J_a+1)+S_a(S_a+1)-L_a(L_a+1)}{2J_a(J_a+1)} \qquad (6.27)$$

est le facteur g d'un atome se trouvant dans l'état caractérisé par les nombres quantiques J_a, S_a et L_a.

Comme il a été établi au § 3.11, la quantification spatiale du moment $\mathbf{P}_l$ d'un rotateur quantique rigide se caractérise par le nombre quantique magnétique m qui peut prendre $(2l+1)$ valeurs comprises entre $-l$ et $+l$, à savoir: $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \ldots, \pm l$. En l'absence de champ magnétique extérieur il y a dégénérescence dans l'atome par rapport au nombre quantique magnétique. Sous l'action du champ magnétique cette dégénérescence caractéristique de tout champ à centre de symétrie se trouve levée par suite de la contribution magnétique à l'énergie, c'est-à-dire que les termes singlets laissent place à des multiplets contenant $(2l+1)$ niveaux. D'une manière analogue, lorsqu'on tient compte du spin dans le cadre du modèle à l'approximation du couplage LS, il se produit une quantification spatiale du moment angulaire total $\mathbf{P}_{J_a}$: la projection de ce moment sur la direction du champ magnétique extérieur ne peut prendre que des valeurs quantiques déterminées, multiples de la constante de Planck $\hbar$:

$$P_{J_a\mathscr{H}} = M_{J_a}\hbar, \qquad (6.28)$$

où M_{J_a} est le nombre quantique magnétique de l'atome qui peut prendre toutes les valeurs entières de $+J_a$ à $-J_a$, c'est-à-dire au total $(2J_a + 1)$ valeurs différentes.

Ceci signifie que le cosinus de l'angle formé entre $\mathbf{P}_{J_a}$ et $\bar{\mathscr{H}}$ ne peut prendre lui aussi que des valeurs déterminées, à savoir

$$\cos(\widehat{\mathbf{P}_{J_a}, \bar{\mathscr{H}}}) = P_{J_a\mathscr{H}}/P_{J_a} = M_{J_a}\hbar/P_{J_a}. \qquad (6.29)$$

En introduisant les expressions (6.25) et (6.29) dans la formule (6.20), on obtient finalement

$$\langle \Delta E_{\mathscr{H}} \rangle = -M_{J_a}\mu_B \left[1 + \frac{J_a(J_a+1)+S_a(S_a+1)-L_a(L_a+1)}{2J_a(J_a+1)} \right] \mathscr{H}, \qquad (6.30)$$

ou encore

$$\langle \Delta E_{\mathscr{H}} \rangle = -M_{J_a}\mu_B g_a \mathscr{H}. \qquad (6.30a)$$

Pour $S_a = 0$, $J_a = L_a$ (raies singlètes), la formule (6.30) donne $g_a = 1$. Pour $L_a = 0$, $J_a = S_a$, on a $g_a = 2$. Si l'atome n'a qu'un électron de valence unique, $L_a = l$ et $M_{J_a} \to m$. La condition de $S_a = 0$ est réalisée dans les atomes de parahélium, de métaux alcalins (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra) et de Zn, Cd et Hg. Dans tous ces atomes les spins des électrons de valence sont compensés et donc $g_a = 1$, si bien que sous l'action d'un champ magnétique les raies spectrales se décomposent conformément à l'effet Zeeman normal. La contribution magnétique à l'énergie (6.30a) peut dans ce cas s'écrire sous la forme

$$\langle \Delta E_{\mathscr{H}} \rangle = -m\mu_B \mathscr{H}. \qquad (6.31)$$

Si l'on ne tient pas compte du spin, la décomposition Zeeman des raies spectrales qui découle de l'étude quantique $\Delta\nu_{\mathscr{H}} = \langle \Delta E_{\mathscr{H}} \rangle / h = e\mathscr{H}/4\pi c$ est exactement égale au déplacement Lorentz purement classique $\Delta\nu_L$.

L'influence du spin (pour des atomes de $S_a \neq 0$) se traduit par le fait que pour une intensité donnée du champ magnétique la décomposition Zeeman se détermine non par la valeur numérique du magnéton de Bohr μ_B mais par le produit $g_a\mu_B$, où le facteur g_a est une fonction des nombres quantiques L_a, S_a et J_a indépendante du nombre quantique principal n. Ces considérations théoriques apportent l'explication de la règle empirique de Preston. La valeur du déplacement d'une raie se détermine par la différence des énergies des termes en interaction:

$$\Delta\nu_A = \Delta E_1/h - \Delta E_2/h = (\mu_B\mathscr{H}/h)(M_{J_1}g_1 - M_{J_2}g_2), \qquad (6.32)$$

ou encore

$$\Delta\nu_A/\Delta\nu_L = (M_{J_1}g_1 - M_{J_2}g_2) = a/b. \qquad (6.32a)$$

La quantité $(M_{J_1}g_1 - M_{J_2}g_2) = a/b$ étant dans le cas général une fraction rationnelle, la règle de Runge trouve elle aussi son explication théorique. Le nombre de sous-niveaux magnétiques est toujours égal à $(2J_a + 1)$ et les règles de sélection du nombre quantique magnétique M_{J_a} sont les mêmes que celles du nombre magnétique m (v. § 3.14): $\Delta M_{J_a} = 0, \pm 1$. Les transitions de $\Delta M_{J_a} = 0$ correspondent aux composantes π du spectre d'émission, et les transitions de $\Delta M_{J_a} = \pm 1$ aux composantes $\sigma^{\pm}$. Les transitions dont $|\Delta M_{J_a}| > 1$ sont interdites à l'approximation dipolaire.

Si l'on augmente de façon continue l'intensité du champ magnétique, le déplacement $\Delta\nu_A$ des raies dû à l'effet Zeeman anormal croîtra linéairement avec $\mathcal{H}$ tant que le déplacement Zeeman anormal $\Delta\nu_A$ n'excède la décomposition en doublet $\delta\nu$ (v. fig. 6.22). Un tel champ ne saurait être considéré comme faible par rapport à des champs interatomiques. Dans le cas d'une perturbation si forte des termes atomiques, l'effet Zeeman normal laisse place à l'effet Zeeman anormal (*effet Paschen-Back*). La théorie quantique donne l'explication suivante de ce phénomène. Dans un champ magnétique intense, l'interaction spin-orbite peut être considérée comme faible devant l'interaction des moments orbital et de spin avec le champ magnétique extérieur. Dans ce cas le nombre quantique J_a perd son sens physique car chacun des moments $\mathbf{P}_{S_a}$, $\mathbf{P}_{L_a}$ s'oriente dans le champ extérieur suivant les règles de la quantification spatiale. L'état de l'atome se caractérise par les nombres quantiques L_a et m_{L_a}, S_a et m_{S_a}. Les contributions magnétiques à l'énergie sont de la forme $\Delta E_{\mathcal{H}, m_L} = -m_{L_a}\mu_B\mathcal{H}$, $\langle\Delta E_{\mathcal{H}, m_S}\rangle = -2m_{S_a}\mu_B\mathcal{H}$. Par conséquent, la variation totale de l'énergie d'un électron dans l'atome a pour expression

$$\langle\Delta E_{m_L, m_S}\rangle = \langle\Delta E_{m_L}\rangle + \langle\Delta E_{m_S}\rangle = -\mu_B\mathcal{H}(m_{L_a} + 2m_{S_a}), \quad (6.33)$$

où m_L et m_S sont respectivement les nombres quantiques orbital et de spin entiers (ils caractérisent les projections possibles des moments orbital et de spin sur la direction du champ extérieur).

A l'approximation dipolaire, les règles de sélection des nombres m_L et m_S sont les suivantes: $\Delta m_L = 0, \pm 1$, $\Delta m_S = 0$. Comme il résulte de la formule (6.33), les transitions entre les niveaux des atomes dans un champ intense donnent généralement lieu à l'effet Zeeman normal. En effet, pour $\Delta m_L = 0$, $\Delta m_S = 0$ on obtient une composante π non déplacée, alors que pour $\Delta m_L = \pm 1$, $\Delta m_S = 0$ on obtient deux composantes $\sigma^{\pm}$ symétriquement déplacées.

Effet Zeeman pour un atome à un seul électron optique. — Le nombre quantique $j = l \pm s$ pouvant prendre dans ce cas des valeurs demi-entières, les projections du moment total $\mathbf{p}_j = \hbar\mathbf{j} = \hbar(\mathbf{l} + \mathbf{s})$ sur la direction du champ extérieur prennent elles aussi des valeurs demi-entières:

$$\hbar j \cos(\widehat{\mathbf{j}, \overline{\mathcal{H}}}) = \hbar m_j, \quad (6.34)$$

où m_j est le nombre quantique magnétique qui prend des valeurs de $-j$ à $+j$, c'est-à-dire au total $(2j+1)$ valeurs demi-entières [1]: $m_j = -j, -(j-1), \ldots, -1/2, +1/2, \ldots, +(j-1), +j$. Les règles de sélection de m_j sont les mêmes que celles de m: $\Delta m_j = 0, \pm 1$.

Dans le cas d'un champ faible la contribution magnétique à l'énergie du terme a pour expression

$$\langle \Delta E_{\mathcal{H}} \rangle = -\mu_j \mathcal{H} \cos(\widehat{\mathbf{j}, \mathcal{H}}). \tag{6.35}$$

Comme $\cos(\widehat{\mathbf{j}, \mathcal{H}}) = m_j/j$, l'expression pour l'énergie d'un terme dans le champ magnétique sera de la forme

$$E(n, l, j, m_j) = E_0(n, l, j) - \mu_j \mathcal{H} \frac{m_j}{j}, \tag{6.36}$$

où $E_0(n, l, j)$ est l'énergie du terme pour $\mathcal{H} = 0$.

Pour un électron périphérique unique on a $j = l \pm s = l \pm 1/2$ et $\mu_j = \mu_l \pm \mu_s = \mu_B(l \pm 1)$. On en tire

$$E(n, l, j, m_j) = E_0(n, l, j) - \mu_B \mathcal{H} \frac{l \pm 1}{l \pm 1/2} m_j. \tag{6.37}$$

La quantité $g = (l \pm 1)/(l \pm 1/2) = 1 \pm 1/2j$ est le facteur de Landé [2]. Le déplacement des niveaux s'exprime par

$$\Delta E_{\mathcal{H}} = E(n, l, j, m_j) - E_0(n, l, j) = -\mu_B \mathcal{H} g m_j. \tag{6.38}$$

Compte tenu des règles de sélection ($\Delta m_j = 0, \pm 1$), la différence d'énergie entre deux termes combinés l'un avec l'autre est égale à $\mu_B g \mathcal{H}$.

La fig. 6.24 montre la décomposition des termes $^2S_{1/2}$, $^2P_{1/2}$ et $^2P_{3/2}$ de l'atome d'un métal alcalin dans un champ magnétique faible. Pour les niveaux $^2S_{1/2}$ on a $j = 1/2$ et le nombre quantique ne peut donc prendre que deux valeurs: $+1/2$ et $-1/2$. Pour l'état $^2S_{1/2}$ le facteur de Landé $g_s = 2$, c'est-à-dire que d'après la formule (6.38) $\Delta E_{\mathcal{H}} = \pm \mu_B \mathcal{H}$. Pour l'état $^2P_{1/2}$ ($l = 1$, $j = 1/2$) le nombre quantique $m_j = \pm 1/2$ et le facteur g est $g_a = 1 - 1/2(j+1) = 2/3$ (l et s étant antiparallèles). Le déplacement Zeeman du niveau $^2P_{1/2}$ vaut $\pm(1/3)\mu_B \mathcal{H}$. Les valeurs du déplace-

---

[1] Puisque $-1 \leqslant [\cos(\widehat{\mathbf{j}, \mathcal{H}}) = m_j/j] \leqslant +1$, il s'ensuit que $-j \leqslant m_j \leqslant +j$.

[2] Comme on l'apprend en mécanique quantique, $g_p = 1 + 1/2j$ pour l'orientation parallèle et $g_a = 1 - 1/2(j+1)$ pour l'orientation antiparallèle de s et l.

ment de fréquence correspondant à des transitions entre les niveaux $^2S_{1/2}$ et $^2P_{1/2}$ permises par les règles de sélection sont indiquées dans le Tableau 6.9.

Tableau 6.9

Transition	1	2	3	4
Δm_j	0	−1	+1	0
$\Delta\nu_A/\Delta\nu_L$	−2/3	+4/3	−4/3	+2/3

Ainsi dans le cas d'un champ magnétique faible la première raie des doublets de la série principale se décompose en quatre raies (fig. 6.24, *a*). Les coefficients de Runge calculés théoriquement

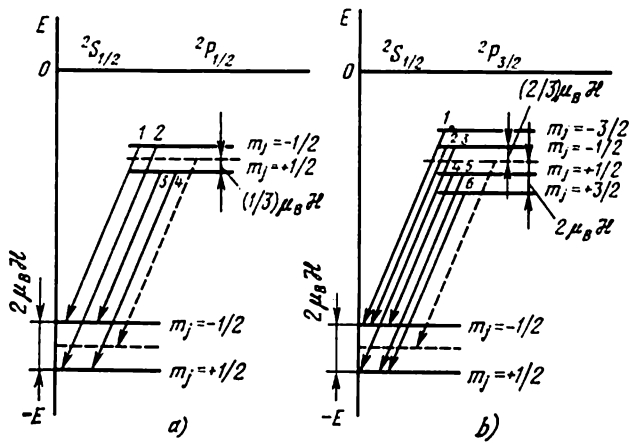


Fig. 6.24

s'accordent avec les valeurs de *a*/*b* obtenues expérimentalement. Pour l'état $^2P_{3/2}$, $j = 3/2$, le nombre magnétique m_j prend quatre valeurs: $m_j = \pm 3/2, \pm 1/2$, si bien que chacun des niveaux $P_{3/2}$ se décompose en quatre sous-niveaux Zeeman. Pour cet état (l et s étant parallèles), le facteur de Landé $g_p = 4/3$. Le déplacement des niveaux $\Delta E_{\mathcal{H}} = \mu_B \mathcal{H} g m_j$ vaut $\Delta E_1 = \pm (2/3)\, \mu_B \mathcal{H}$ et $\Delta E_2 = \pm 2\mu_B \mathcal{H}$. Par suite le déplacement de fréquence anormal est égal à

$$\Delta\nu_A = \Delta\nu_L\, [\pm (m_{j_2} g_2) \pm (m_{j_1} g_1)]. \qquad (6.39)$$

La fig. 6.24, *b* montre six raies qui apparaissent au cours des transitions entre les états $^2P_{3/2}$ et $^2S_{1/2}$. Le Tableau 6.10 indique

Tableau 6.10

Transition	1	2	3	4	5	6
Δm_j	-1	0	-1	$+1$	0	$+1$
$\Delta\nu_A/\Delta\nu_L$	$+1$	$-1/3$	$+5/3$	$-5/3$	$+1/3$	-1

les valeurs du déplacement de fréquence correspondant à différentes valeurs de Δm_j.

La quantification spatiale des moments magnétiques se fait par rapport à la direction préférentielle qui est déterminée par le champ dont l'action orientatrice est la plus forte. Ceci signifie que l'énergie du système dans un champ dépend le plus fortement de l'angle α formé entre les directions du moment magnétique et du champ, c'est-à-dire que la dérivée $\partial(\Delta E_{n,l})/\partial\alpha$ a la valeur maximale. C'est cette circonstance qui est à l'origine de l'effet Paschen-Back: lorsque le champ magnétique est suffisamment intense, le moment orbital et le moment de spin s'orientent par rapport à $\bar{\mathcal{H}}_{ext}$ indépendamment l'un de l'autre, en violant les règles de la quantification spatiale l'un par rapport à l'autre. Dans ces conditions, on a dans le cas d'un électron de valence unique $\cos(\widehat{\mu_s, \bar{\mathcal{H}}}) = \cos\alpha_s = \pm 1$ et $\cos(\widehat{\mu_l, \bar{\mathcal{H}}}) = \cos\alpha_l = m/l$. La contribution magnétique à l'énergie s'exprime par

$$\begin{aligned}\Delta E_{\mathcal{H}} &= \Delta E_l + \Delta E_s = \\ &= -\mu_l \mathcal{H} \cos\alpha_l - \mu_s \mathcal{H} \cos\alpha_s = \\ &= -\mu_B m \mathcal{H} \pm \mu_B \mathcal{H} = \mu_B \mathcal{H}(m \pm 1). \end{aligned} \tag{6.40}$$

Cette formule est un cas particulier de la formule (6.33) obtenue pour un atome à plusieurs électrons de valence à l'approximation du couplage LS.

L'énergie d'un niveau dans un champ fort a pour expression

$$E(n, l, m, s) = E_0^*(n, l) - \mu_B \mathcal{H}(m \pm 1), \tag{6.41}$$

où $E_0^*(n, l)$ est la valeur de l'énergie qui dans un champ fort ne dépend pas du nombre quantique j (ici le nombre j perd son sens physique) et est comprise entre la valeur $E_0(n, l, j)$ correspondant à n et l donnés et j différents (c'est-à-dire entre les états $P_{1/2}$ et $P_{3/2}$). Entre les niveaux dédoublés $^2S_{1/2}$ et $P_{1/2,3/2}$, les règles de sélection ($\Delta s = 0$, $\Delta m = 0, \pm 1$) autorisent six transitions (*1*, *3*, *5*, *6*, *8* et *10*) indiquées sur la fig. 6.25 par des flèches continues. Les transitions *2*, *4*, *7* et *9* sont interdites par les règles de sélection

du nombre quantique de spin. Toutes deux transitions parmi les six transitions permises possèdent un même déplacement de fréquence. En effet, il résulte de la formule (6.41) que

$$h\nu_{12} = E_0^* (n_1, l_1) - E_0^* (n_2, l_2) - \mu_B \mathcal{H} \Delta m = \\ = h\nu_0' - \mu_B \mathcal{H} \Delta m. \quad (6.42)$$

D'où

$$\Delta\nu = \nu_0' - \nu_{12} = (\mu_B \mathcal{H}/h)\, \Delta m = \Delta\nu_L \Delta m. \quad (6.43)$$

L'expression (6.43) montre que les transitions *3* et *8*, pour lesquelles $\Delta m = 0$, donnent une raie non déplacée ν_0', les transitions *1*

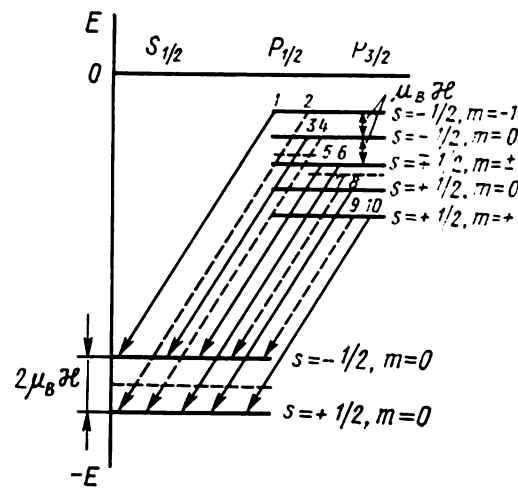


Fig. 6.25

et *6* correspondent à $\Delta\nu = \pm\Delta\nu_L$ et les transitions *5* et *10* à $\Delta\nu = -\Delta\nu_L$. Ainsi, au lieu d'un multiplet complexe de dix raies, on obtient de nouveau dans un champ magnétique fort un triplet Zeeman normal.

Résolution de l'équation de Schrödinger pour un atome dans un champ magnétique et effet Zeeman quadratique. — Comme le montre l'équation de Schrödinger pour un électron (3.324) placé dans un champ électromagnétique de potentiel vecteur A ainsi que l'équation de Dirac (3.330), l'hamiltonien $\hat{H}$ comprend un terme $(1/2m_{0e})\, [\hat{\mathbf{p}} + (|e|/c)\, \hat{\mathbf{A}}]^2 + \hat{U}$. En appliquant cet opérateur à la fonction ψ qui décrit l'état d'un électron dans l'atome et en tenant

compte du fait que les opérations correspondantes ne sont pas commutatives, on obtient [1]

$$E\psi = -\frac{\hbar^2}{2m_{0e}}\Delta\psi - \frac{e\hbar}{im_{0e}c} A \operatorname{grad}\psi + U\psi - \\ -\frac{i\hbar}{2im_{0e}c}(\operatorname{div} \mathbf{A})\psi + \frac{e^2}{2m_{0e}c^2}A^2\psi. \qquad (6.44)$$

Le potentiel vecteur **A** peut toujours être choisi de telle sorte que div **A** = 0. Si le champ magnétique est uniforme et orienté suivant l'axe Z, alors $\mathscr{H}_x = \mathscr{H}_y = 0$, $\mathscr{H}_z = \mathscr{H}$. Dans ce cas $A_x = -(1/2)\mathscr{H}_y$, $A_y = (1/2)\mathscr{H}_x$ et $A_z = 0$, car dans un champ uniforme $\mathbf{A} = (1/2)[\mathscr{H}\mathbf{r}]$. Si dans l'équation (6.44) on néglige les termes quadratiques en champ, elle prend, compte tenu de ce qui précède, la forme suivante:

$$\nabla^2\psi + \frac{ie\mathscr{H}}{\hbar c}\left(x\frac{\partial\psi}{\partial y} - y\frac{\partial\psi}{\partial x}\right) + \frac{2m_{0e}}{\hbar^2}(E-U)\psi = 0. \qquad (6.45)$$

En coordonnées sphériques, l'équation de Schrödinger (6.45) s'écrit

$$\nabla^2\psi + \frac{2m_{0e}}{\hbar}\left[(E-U)\psi + i\hbar\omega_L\frac{\partial\psi}{\partial\varphi}\right] = 0. \qquad (6.46)$$

Ici, $\omega_L = e\mathscr{H}/2m_{0e}c$ est la *fréquence de Larmor*.

La solution (6.46) coïncide avec la solution de l'équation de Schrödinger pour $\mathscr{H} = 0$ si $E = E_0 + m\hbar\omega_L$, où E_0 est l'énergie de l'atome en l'absence de champ extérieur; m est le nombre quantique magnétique qui prend des valeurs de $-l$ à $+l$. Ainsi la solution exacte de l'équation de Schrödinger donne pour la contribution magnétique la même valeur $\Delta E_{\mathscr{H}} = \Delta m\mu_B\mathscr{H}$ qui a été obtenue à partir du modèle vectoriel de l'atome.

Si l'on garde dans l'équation (6.44) le terme proportionnel à A^2 (et donc à $\mathscr{H}^2$), l'atome à un seul électron de valence doit présenter un *déplacement quadratique* (*diamagnétique*) *des niveaux*:

$$\Delta E_{Q\mathscr{H}} = \frac{\hbar^2(n^*)^4}{8c^2m_{0e}^3e^2}(1+m)^2\mathscr{H}^2, \qquad (6.47)$$

où n^* est le nombre quantique principal efficace.

Le nombre d'ondes correspondant à ce déplacement doit être égal à

$$\Delta\bar{\nu}_{Q\mathscr{H}}\,(\mathrm{cm}^{-1}) = 4{,}98\cdot10^{-15}(n^*)^4(1+m)^2\mathscr{H}^2. \qquad (6.48)$$

On voit que dans des champs habituels l'effet indiqué est très faible (fig. 6.26, *a*) mais $\Delta\bar{\nu}_{Q\mathscr{H}}$ croît rapidement lorsque n^* aug-

[1] Pour plus de détails, voir [9, t. 2].

mente. C'est pourquoi l'*effet Zeeman quadratique* peut être observé sans avoir recours à des intensités très élevées du champ si l'on utilise les transitions d'un électron excité dans des états quantiques caractérisés par des valeurs suffisamment grandes de n^* (fig. 6.26, *b*). Cet effet a été découvert pour la première fois par Segré (1934) qui observait des transitions entre les forts niveaux de la série principale de l'atome de sodium.

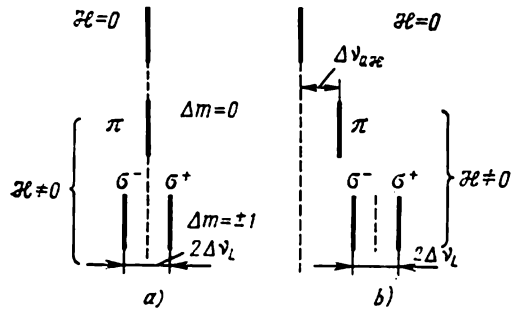


Fig. 6.26

L'effet Zeeman est largement utilisé, par exemple, pour la mesure de champs magnétiques dans les sources de lumière, pour la création d'un système de niveaux magnétiques nécessaires dans les masers, pour le changement de fréquence et la modification des caractéristiques de polarisation dans les amplificateurs quantiques et dans les lasers.

§ 6.8. Influence d'un champ électrique sur les spectres atomiques

La fréquence et la polarisation de la lumière émise par les atomes peuvent être influencées non seulement par un champ magnétique $\vec{\mathcal{H}}$ mais également par un champ électrique $\vec{\mathcal{E}}$. La décomposition des raies spectrales sous l'action d'un champ électrique est désignée par *effet Stark* [1]. Cet effet est plus difficile à observer que l'effet Zeeman parce que la production d'un champ électrique fort dans le volume occupé par un gaz luminescent (plasma) ou par une vapeur se heurte à une grande difficulté. Pour tourner cette difficulté on procède généralement de la façon suivante. Dans la cathode *K* du tube à décharge gazeuse on pratique des canaux étroits par lesquels un faisceau d'ions positifs et d'atomes excités (« rayons de canaux ») contenus dans la décharge gazeuse pénètrent dans l'espace entre la cathode *K* et la plaque *B* (fig. 6.27) placée derrière la cathode, cet espace étant soumis à un champ électrique intense. Pour que le libre parcours moyen des atomes dans cet espace soit suffisamment grand, on procède à son pompage supplémentaire. L'intensité du champ électrique atteint généralement 10^7 à 10^8 V/m. On doit avoir en vue que dans ce cas un champ suffisamment intense peut provoquer

[1] Cet effet à été observé pour la première fois par Stark (1913) lors de l'étude du spectre de l'hydrogène.

une *auto-ionisation de l'atome*, c'est-à-dire l'arrachement d'un électron. Le champ électrique abaisse la barrière de potentiel en facilitant ainsi le passage des électrons par effet tunnel (v. § 3.7) dans la région des valeurs positives de l'énergie (fig. 6.28).

Le champ électrique agissant sur l'atome le polarise, c'est-à-dire déplace les « nuages électroniques » par rapport au noyau lourd chargé positivement. L'atome acquiert un moment dipolaire $\mathbf{d}_{\text{ind}}(\bar{\mathscr{E}})$ induit par le champ $\bar{\mathscr{E}}$, dont l'interaction avec le champ fait varier l'énergie du système d'une quantité

$$\Delta E_{\mathscr{E}} = -\mathbf{d}_{\text{ind}}(\mathscr{E})\bar{\mathscr{E}}. \qquad (6.49)$$

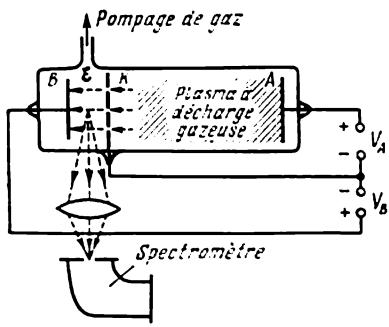


Fig. 6.27

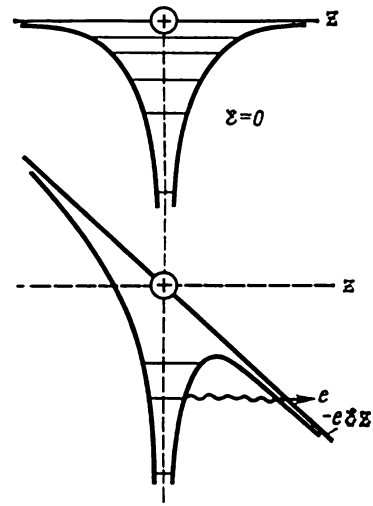


Fig. 6.28

Comme le moment dipolaire dépend lui-même du champ, la contribution électrique à l'énergie doit être fonction du carré de l'intensité du champ (*effet Stark quadratique*). La théorie électronique classique peut expliquer le déplacement des raies spectrales proportionnel à $\mathscr{E}^2$, mais elle est incapable d'expliquer leur décomposition. L'effet Stark quadratique s'observe effectivement dans les expériences sur la plupart des atomes à plusieurs électrons. La fig. 6.29 montre à titre d'exemple la variation du déplacement $\Delta\lambda$ des raies des doublets D du potassium ($4s^2S_{1/2} \to 5p^2P_{1/2}$ et $4s^2S_{1/2} \to 5p^2P_{3/2}$) en fonction du carré de l'intensité de champ électrique. La fig. 6.30 illustre, dans le cas de l'effet Stark linéaire, le caractère de la décomposition des termes atomiques correspondant à l'émission de la raie H_α de la série de Balmer pour l'atome d'hydrogène. La hauteur des raies représentées dans la partie inférieure de la fig. 6.30 traduit schématiquement l'intensité relative des composantes distinctes du spectre.

L'effet Stark peut être étudié théoriquement en résolvant l'équation de Schrödinger par exemple pour un atome d'hydrogène comportant un terme supplémentaire $e\mathscr{E}z$ qui traduit la contribution à l'éner-

gie potentielle de l'électron dans un champ électrique uniforme dirigé suivant l'axe z (fig. 6.28):

$$\nabla^2\varphi + \frac{2m_{0e}}{\hbar^2}\left(E + \frac{Ze^2}{r} - e\mathscr{E}z\right)\psi = 0. \qquad (6.50)$$

Puisque le champ uniforme trouble la symétrie sphérique du champ coulombien Ze^2/r en constituant une petite contribution (perturbation) à ce champ, il convient de résoudre cette équation en coordonnées paraboliques ξ, η, φ liées aux coordonnées cartésiennes

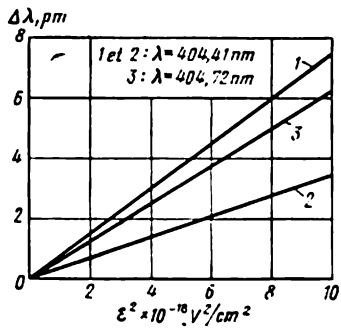


Fig. 6.29

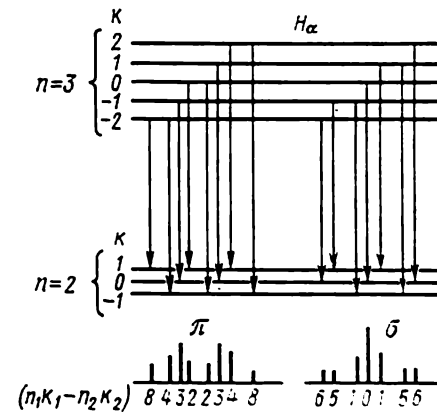


Fig. 6.30

x, y, z par les relations: $x = \xi\eta \sin\varphi$, $y = \xi\eta\cos\varphi$, $z = (1/2) \times (\xi^2 - \eta^2)$. L'origine des coordonnées ($x = y = z = 0$) est dans ce cas confondue avec le foyer commun des paraboloïdes $\xi = C^{te}$ et $\eta = C^{te}$, alors que l'axe Ox est leur axe commun, la rotation autour de cet axe est caractérisée par l'angle φ. En utilisant la théorie des perturbations (v. § 3.15), on peut obtenir à l'approximation du deuxième ordre la formule suivante pour l'énergie supplémentaire du terme:

$$\Delta E_{\mathscr{E}} = \frac{3\hbar^2\mathscr{E}}{2m_{0e}eZ}(n_\xi - n_\eta)\,n - \frac{\hbar^6\mathscr{E}^2n^4}{16m_{0e}^3e^6Z^4} \times$$
$$\times [17n^2 - 3(n_\xi - n_\eta)^2 - 9m_l^2 + 19], \qquad (6.51)$$

où n_ξ et n_η sont des nombres quantiques paraboliques (entiers et positifs) satisfaisant à la condition $n_\xi + n_\eta + m_l + 1 = n$; m_l est un nombre quantique qui se confond d'après son sens avec la valeur absolue du nombre quantique orbital (ce qui tient au fait qu'en coordonnées sphériques et paraboliques l'angle φ caractérise la rotation du rotateur quantique rigide).

Puisque $|m_l| = 0, 1, 2, \ldots$, on a $|n_\xi - n_\eta| < n$. Le premier terme de l'expression (6.51) décrit l'effet Stark linéaire, et le second, l'effet Stark quadratique. L'effet Stark quadratique ne

commence à se manifester que pour $\mathscr{E} > 10^8$ V/m. En notant la différence $(n_\xi - n_\eta) = k$, écrivons l'expression pour la décomposition des raies spectrales dans le cas de l'effet Stark :

$$\Delta\nu_S = \frac{3\hbar\mathscr{E}}{4\pi m_{0e} eZ}(n_1 k_1 - n_2 k_2). \tag{6.52}$$

Les règles de sélection pour les transitions et la polarisation de l'émission se déterminent de la façon suivante [1] : quand $\Delta(n + k)$ est un nombre pair, il apparaît une composante π de l'émission, si $\Delta(n + k)$ est un nombre impair, une composante σ. Dans l'effet Stark, de même que dans l'effet Zeeman, on entend par composante π une composante de l'émission possédant une polarisation rectiligne le long de la direction du champ extérieur et par composante σ, des oscillations polarisées rectilignement dans un plan perpendiculaire au champ. Lorsque le rayonnement est observé le long du champ, la polarisation dans le cas de l'effet Stark quadratique est nulle parce que les composantes à polarisation circulaire tant à droite qu'à gauche coïncident, car l'énergie est indépendante du signe de m_l [v. formule (6.51)]. Les résultats de l'étude expérimentale de l'effet Stark sont en bon accord avec la théorie quantique. A remarquer que lors des collisions entre les atomes la position des niveaux peut varier sous l'action des champs produits par des particules qui entourent l'atome. Il en résulte un élargissement des raies spectrales dit *élargissement Stark*. Une autre manifestation de l'action d'un champ électrique sur les atomes peut être l'apparition dans le spectre de nouvelles raies correspondant à des transitions interdites. Les valeurs du moment électrique dipolaire $d_{\text{ind}}(\mathscr{E})$ induit par le champ sont différentes pour des états de différents nombres quantiques. C'est pourquoi, lors des transitions entre de tels états le moment $d_{\text{ind}}(\mathscr{E})$ variera et donc le rayonnement sera émis même pour $|\Delta L_a| = 0$, 2 et 3 et non seulement pour $|\Delta L_a| = 1$.

§ 6.9. Structure hyperfine des spectres atomiques

En utilisant la technique des faisceaux atomiques permettant de se débarrasser de l'élargissement par collisions des raies spectrales des atomes émetteurs, qu'ils avaient les premiers mise au point, les savants soviétiques Dobretzov et Térénine ont montré en 1928 l'existence d'une *structure hyperfine* (SHF) *des raies spectrales des atomes* [2]. Ce nouveau phénomène a été découvert lors de l'étude

---

[1] Les règles de sélection valables pour l'effet Stark peuvent être déterminées rigoureusement à l'aide du principe de superposition des états adopté en mécanique quantique (v. § 3.14). Elles peuvent s'obtenir également à partir d'une étude élémentaire basée sur le *principe de correspondance de Bohr* selon lequel la nature discrète des niveaux commence à disparaître lorsque les nombres quantiques prennent de grandes valeurs, si bien que les intensités de rayonnement peuvent se calculer à l'aide des formules de l'électrodynamique classique.

[2] Indépendamment d'eux ce phénomène a été découvert par le physicien allemand Schüler (1928).

de la région du spectre de l'atome de sodium (NaI) correspondant à la transition $3^2S_{1/2} \rightarrow 3^2P_{1/2,3/2}$. Il est apparu que chacune des raies du doublet était décomposée en deux raies. Pour la raie à $\lambda_1 = 589$ nm l'intervalle $\delta\lambda_2 = 2{,}1$ pm et pour la raie à $\lambda_2 = 589{,}6$ nm, $\delta\lambda_2 = 2{,}3$ pm. Des mesures plus précises effectuées par la suite ont montré qu'en réalité la raie ondes longues du doublet était décomposée non pas en deux mais en quatre raies (quadruplet) avec l'intervalle entre les raies extrêmes du quadruplet $\delta\lambda = 0{,}2$ pm, alors que la raie à $\lambda_1 = 589{,}0$ nm était décomposée en six raies (fig. 6.31). Ainsi, en l'absence de champ magnétique extérieur, le doublet de l'atome d'un métal alcalin analysé à l'aide d'un appareillage à haut pouvoir de résolution (spectrographes interférentiels, réseaux de diffraction spéciaux) se présente en réalité comme un multiplet complexe comprenant dix raies distinctes réunies en deux groupes: un quadruplet et un sextuplet. Une décomposition analogue des raies, pareille à l'effet Zeeman, est constatée dans de nombreux atomes et s'explique, comme le suppose Pauli, par le fait que le champ d'un noyau atomique ne se réduit pas au champ d'une charge ponctuelle.

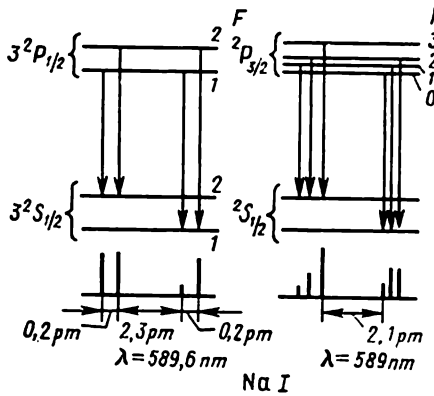


Fig. 6.31

Actuellement il est établi que dans la plupart des cas la structure hyperfine des raies spectrales des atomes est due au moment cinétique $\mathbf{P}_I$ (*spin*) du noyau et au moment magnétique $\boldsymbol{\mu}_I$ qui lui est lié. Le moment quadrupolaire Q_N [1] du noyau joue lui aussi un rôle dans l'apparition de la structure hyperfine supplémentaire. Le moment magnétique du noyau est lié au moment cinétique par la relation habituelle (v. § 1.1):

$$\boldsymbol{\mu}_I = g_I \frac{1}{2c}\left(\frac{e}{M_N}\right)\mathbf{P}_I, \tag{6.53}$$

où g_I est le facteur spectroscopique du noyau; M_N la masse du noyau.

La quantité

$$\mu_N = \frac{\hbar}{2c}\left(\frac{e}{m_{0p}}\right) \tag{6.54}$$

(où m_{0p} est la masse au repos du proton) est appelée *magnéton nucléaire*.

[1] Par raison de symétrie sphérique, le moment dipolaire du noyau est nul.

Le magnéton nucléaire μ_N est 1836 fois plus petit que le magnéton de Bohr μ_B et donc la structure hyperfine est environ 10^3 fois plus étroite que la structure fine ordinaire du multiplet liée au spin de l'électron. En introduisant l'expression (6.54) dans (6.53), on obtient

$$\mu_I = g_I \mu_N \mathbf{P}_I / \hbar. \tag{6.55}$$

Puisque pour le noyau, de même que pour tout autre rotateur quantique rigide, le moment angulaire $P_I = \sqrt{I(I+1)}\hbar$, la formule (6.55) pour la valeur absolue du moment magnétique du noyau peut s'écrire sous la forme

$$\mu_I = \sqrt{I(I+1)}\, g_I \mu_N, \tag{6.56}$$

où le nombre quantique I prend pour divers noyaux les valeurs: 0, 1/2, 3/2, 2, 5/2, 3, 7/2, etc.

L'interaction entre le moment magnétique du noyau et le champ magnétique interatomique $\overline{\mathscr{H}}_a$ produit par les mouvements orbital et de spin des électrons fait intervenir non pas le moment magnétique μ_I lui même mais sa projection $\mu_{I\mathscr{H}_a}$ (ou μ_{Iz}) sur la direction du champ magnétique $\overline{\mathscr{H}}_a$ (axe z). D'après les règles de la quantification spatiale cette projection s'exprime par

$$\mu_{I\mathscr{H}_a} = M_I g_I \mu_N, \tag{6.57}$$

où M_I est le nombre quantique magnétique du noyau pouvant prendre les valeurs de $+I$ à $-I$.

Il résulte de la formule (6.57) que la valeur absolue maximale que peut prendre la projection du moment magnétique du noyau a pour expression

$$(\mu_{I\mathscr{H}_a})_{\max} = I g_I \mu_N. \tag{6.58}$$

C'est cette valeur qu'on convient de prendre pour le *moment magnétique du noyau*. Comme il a été indiqué au § 1.1, le proton possède un moment magnétique μ_p différent d'un magnéton nucléaire μ_N. Le spin du proton I étant égal à 1/2 (en unités de $\hbar$), cette différence signifie que pour le proton $g \neq 2$. L'expérience montre que $g_p = 5{,}585$, donc $\mu_p = 2{,}7927\mu_N$ [1].

Le nombre de composantes que contient une structure hyperfine peut se déterminer de la même manière que celui de la structure fine du spectre atomique, c'est-à-dire à l'aide du modèle vectoriel de l'atome qui tient compte du spin du noyau. Quant à l'état de l'atome, on convient de le caractériser par le *nombre quantique total F* qui détermine le *moment total de l'atome*:

$$\mathbf{P}_F = \mathbf{P}_{J_a} + \mathbf{P}_I. \tag{6.59}$$

---

[1] Une autre particule nucléaire, le neutron, possède elle aussi un moment magnétique $\mu_n = -1{,}71\ \mu_N$ (v. Tabl. 1.1).

Pour I et J_a donnés, la valeur absolue du vecteur $\mathbf{P}_F$

$$P_F = \sqrt{F(F+1)}\,\hbar, \tag{6.60}$$

où $\mathbf{F} = \mathbf{I} + \mathbf{J}_a$.

Ainsi le nombre F varie de $I + J_a$ à $I - J_a$ (si $I > J_a$) ou à $J_a - I$ (si $J_a > I$). Il y aura donc au total $(2I + 1)$ valeurs différentes de F pour $I > J_a$ ou $(2J_a + 1)$ valeurs différentes pour $J_a > I$. Lorsque le noyau possède un spin, chaque niveau d'énergie caractérisé par le nombre quantique J_a se décomposera en autant de niveaux distincts.

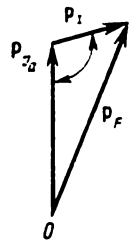


Fig. 6.32

La contribution à l'énergie de l'atome, liée à l'interaction entre le moment magnétique du noyau et le champ interatomique, a pour valeur

$$\delta E_I = \mu_I \mathscr{H}_a(0) \cos(\widehat{\mathbf{P}_I, \mathbf{P}_{J_a}}), \tag{6.61}$$

où $\mathscr{H}_a(0)$ est le vecteur intensité du champ magnétique produit par la couche électronique au centre de l'atome, c'est-à-dire au point où se trouve le noyau.

La direction de ce champ coïncide en moyenne dans le temps (v. § 6.7) avec la direction du moment angulaire total de la couche électronique $\mathbf{P}_{J_a}$. Comme il résulte du diagramme vectoriel de la fig. 6.32,

$$\cos(\widehat{\mathbf{P}_I, \mathbf{P}_{J_a}}) = \frac{P_F^2 - P_I^2 - P_{J_a}^2}{2P_I P_{J_a}}. \tag{6.62}$$

En y portant les valeurs $P_I = \hbar\sqrt{I(I+1)}$, $P_{J_a} = \hbar\sqrt{J_a(J_a+1)}$ et $P_F = \hbar\sqrt{F(F+1)}$, on obtient

$$\cos(\widehat{\mathbf{P}_I, \mathbf{P}_{J_a}}) = \frac{F(F+1) - I(I+1) - J_a(J_a+1)}{2\sqrt{I(I+1)J_a(J_a+1)}}. \tag{6.62a}$$

En introduisant cette valeur du cosinus dans la formule (6.61), on obtient l'expression définitive pour le déplacement du niveau d'énergie par suite du spin du noyau:

$$\delta E_F = \frac{\mu_I \mathscr{H}_a(0)}{2\sqrt{I(I+1)J_a(J_a+1)}}[F(F+1) - I(I+1) - J_a(J_a+1)]. \tag{6.63}$$

La quantité

$$A = \frac{\mu_I \mathscr{H}_a(0)}{\sqrt{I(I+1)J_a(J_a+1)}} \tag{6.64}$$

est une constante pour un état électronique donné de l'atome et pour un spin donné du noyau. Pour la déterminer il faut connaître le moment magnétique du noyau et l'intensité du champ $\mathscr{H}_a(0)$ au centre de l'atome. La valeur exacte de $\mathscr{H}_a(0)$ n'est calculée que

pour l'atome d'hydrogène et les ions hydrogénoïdes. Pour des atomes plus complexes, l'intensité $\mathcal{H}_a(0)$ se calcule à l'aide de méthodes approchées de la mécanique quantique [1]. La connaissance de la constante A permet d'écrire la formule (6.63) sous une forme plus simple :

$$\delta E_F = \frac{1}{2} A\,[F(F+1) - I(I+1) - J_a(J_a+1)]. \qquad (6.65)$$

Les transitions entre les niveaux satisfont aux règles de sélection $\Delta F = 0, \pm 1$ (excepté le cas où $F_1 = 0 \rightarrow F_2 = 0$). Puisqu'en vertu de (6.65) l'intervalle entre les sous-niveaux consécutifs s'exprime par

$$\delta E_{F+1} - \delta E_F = \frac{A}{2}[(F+1)(F+2) - I(I+1) - J_a(J_a+1)] -$$

$$- \frac{A}{2}[F(F+1) - I(I+1) - J_a(J_a+1)] = A(F+1), \qquad (6.66)$$

il en résulte que l'intervalle entre les raies spectrales de la structure hyperfine a pour valeur

$$\delta\nu_{F+1,\,F} = \frac{\delta E_{F+1} - \delta E_F}{h} = \frac{A}{h}(F+1). \qquad (6.67)$$

La distance entre les composantes de la structure hyperfine satisfait à la *règle des intervalles*

$$\delta\nu_1 : \delta\nu_2 : \delta\nu_3 : \ldots = (F+1) : (F+2) : (F+3) : \ldots \qquad (6.68)$$

Comme le montre l'expérience, cette règle est généralement observée avec une grande exactitude, ce qui confirme la justesse de l'explication de la nature de la structure hyperfine et permet de déterminer directement d'après les spectres de la structure hyperfine les spins nucléaires [2]. Si la règle des intervalles n'est pas satisfaite, ceci signifie qu'en plus du moment magnétique μ_I du noyau on doit tenir compte de son moment quadrupolaire Q_N.

Le calcul effectué par Fermi pour l'atome d'hydrogène et les ions hydrogénoïdes ($J_a \rightarrow j$, $L_a \rightarrow l$) a donné pour la constante A la valeur suivante :

$$A = \frac{2l(l+1)}{j(j+1)I}\langle r^{-3}\rangle\,\mu_I\mu_B, \qquad (6.69)$$

où $\langle r^{-3}\rangle$ est la valeur moyenne du cube de l'inverse de la distance entre l'électron de valence et le noyau.

---

[1] La méthode la plus simple de calcul de $\mathcal{H}(0)$ est basée sur les modèles de Bohr des courants circulaires orbitaux qui engendrent un champ au centre du « circuit » atomique.

[2] La valeur de I peut être déterminée non seulement à l'aide de la règle des intervalles mais également d'après le nombre de sous-niveaux $(2I+1)$ de la structure hyperfine. Pourtant ceci n'est possible que si $I > J_a$, car pour $J_a > I$ le nombre de sous-niveaux de la structure hyperfine est égal à $(2J_a+1)$.

D'après les calculs de mécanique quantique

$$\langle r^{-3}\rangle = \frac{Z^3}{r_B^3 n^3 (l+1/2)\, l\, (l+1)}, \tag{6.70}$$

où $r_B = \hbar^2/m_{0e}e^2$ est le premier rayon de Bohr (v. § 3.12) [1].

En introduisant les expressions (6.58) et (6.70) dans (6.69), on obtient

$$A = \frac{hcR\alpha^2 Z^3 g_I}{n^3 (l+1/2) j\, (j+1)} \frac{\mu_N}{\mu_B}. \tag{6.71}$$

Ici, R est la constante de Rydberg ; α, la constante de structure fine.

Compte tenu de (6.71), la formule (6.65) peut s'écrire sous la forme

$$\delta E = \frac{hcR\alpha^2 Z^3 g_I}{n^3 (l+1/2)\, j\, (j+1) \cdot 1836} \frac{F(F+1) - I(I+1) - j\,(j+1)}{2}. \tag{6.72}$$

Pour l'isotope léger d'hydrogène le spin du noyau $I = 1/2$. En prenant l'état fondamental de l'atome $1S_{1/2}$ ($n = 1$, $l = 0$, $j = 1/2$), on obtient deux valeurs du nombre quantique $F = I \pm j$: $F_1 = 1/2 - 1/2 = 0$, $F_2 = 1/2 + 1/2 = 1$. Ainsi le niveau $1S_{1/2}$ de l'atome d'hydrogène est fractionné en deux sous-niveaux (fig. 6.33, *a*) séparés par l'intervalle égal à

$$\delta\bar{\nu}_{S_{1/2}}\,(\mathrm{cm}^{-1}) = \frac{8}{3}\frac{R\alpha^2 g_I}{1836} = 0{,}00846 g_I. \tag{6.73}$$

En y portant la valeur de g_I pour le proton, on obtient $\delta\bar{\nu}_{S_{1/2}} = 4{,}73\ \mathrm{m}^{-1}$. Cet intervalle de nombres d'ondes correspond à la fréquence $\delta\nu = 1420{,}4$ MHz ($\lambda = 0{,}211$ m). La raie d'émission à la longueur d'onde $\lambda = 0{,}211$ m s'observe dans le spectre de fréquences reçues par les radiotélescopes en provenance de l'espace cosmique. Bien que la probabilité de la transition spontanée $F_2 = 1 \to F_1 = 0$ soit très faible (le coefficient d'Einstein $A_{21} \approx 10^{-15}$ s. ce qui correspond à une durée de vie de l'état excité $\tau_{21} \sim 10^7$ ans!), on parvient à enregistrer l'émission radio-électrique à la longueur d'onde $\lambda = 0{,}211$ m grâce à l'abondance de l'hydrogène dans l'Univers. Cette même raie a été utilisée (1960) dans le *maser à hydrogène*, l'oscillateur quantique utilisant le principe de sélection des atomes d'hydrogène se trouvant dans des états supérieur ($F_2 = 1$) et inférieur ($F_1 = 0$) à l'aide d'un champ magnétique fortement inhomogène (pour plus de détails, v. § 2.7). Les particules dans l'état $F_2 = 1$ qui ont traversé le sélecteur sont dirigées dans une cavité à haute surtension accordée sur la fréquence de la structure hyperfine de la transition atomique. Dans la cavité, les transitions des

---

[1] Du modèle de l'atome de Bohr il résulte que $\langle(1/r^{-3})\rangle = Z^3/r_B^3 n^3 n_\varphi^3$ où n_φ est le nombre quantique azimutal : $n_\varphi = l + 1$. Pour $n = n_\varphi = 1$ et $Z = 1$ $\langle r\rangle = r_B$.

atomes vers l'état inférieur sont liées au processus d'émission stimulée (v. § 4.3). Si le gain d'amplification du signal à cette longueur d'onde excède les pertes par effet Joule dans les parois de la cavité, on peut réaliser un générateur de fréquence hautement stable (« horloge atomique »). Pour faciliter la réalisation de la condition d'oscillation, on prolonge le temps de séjour des atomes excités dans la cavité en plaçant à l'intérieur de cette dernière des ballons accumulateurs dont les parois en paraffine ou en teflon réfléchissent de façon essentiellement élastique (sans modifier leur état quantique) les atomes d'hydrogène en les obligeant de traverser plusieurs fois le champ régnant à l'intérieur de la cavité.

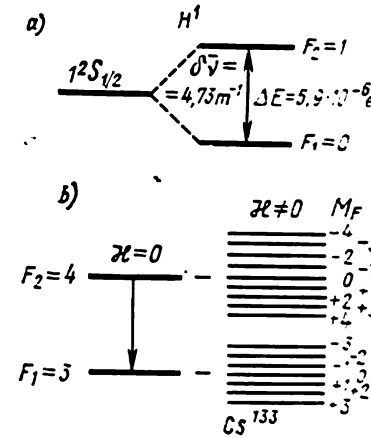


Fig. 6.33

De même que le niveau fondamental $1S_{1/2}$, les niveaux excités de l'atome d'hydrogène possèdent naturellement eux aussi une structure hyperfine. Comme le montre la formule (6.72), dans ces conditions l'intervalle entre les raies distinctes diminue rapidement lorsque les nombres quantiques n, l et j augmentent. C'est ainsi par exemple que pour l'état $2P_{3/2}$ de l'atome d'hydrogène léger il ne vaut que 23,6 MHz. Pour des systèmes non hydrogénoïdes, le calcul des intervalles entre les raies d'une structure hyperfine devient plus délicat et la contribution principale à la valeur de $\overline{\mathscr{H}}_a(0)$ est apportée par des électrons de valence non couplés. Les électrons des couches saturées ont leur moment magnétique nul et donc n'apportent aucune contribution à $\overline{\mathscr{H}}_a(0)$. Pour les atomes de métaux alcalins et les ions semblables à un électron de valence la valeur de l'intervalle entre les raies pour l'état fondamental $^2S_{1/2}$ est calculée par la *formule de Fermi-Segré*:

$$\delta\bar{\nu} = \frac{8\pi}{3} |\psi(0)|^2 g_I \frac{\mu_B^2}{1836} (2I+1), \qquad (6.74)$$

où $\psi(0)$ est la fonction d'onde normée de l'électron à l'endroit où se trouve le noyau atomique.

Les noyaux des isotopes d'un même élément possèdent des spins différents. C'est pourquoi chaque isotope se caractérise par sa propre structure hyperfine différente des autres. Pour un mélange naturel d'isotopes la structure hyperfine représente une superposition de structures hyperfines des isotopes constitutifs. Les déplacements de fréquence dans la structure hyperfine correspondant à l'état fondamental $^2S_{1/2}$ de l'atome sont indiqués dans le Tableau 6.11.

Tableau 6.11

Isotope	Spin nucléaire, I	$\delta\nu$, MHz	Isotope	Spin nucléaire, I	$\delta\nu$, MHz
H^1	1/2	1420,4051±0,0001	Rb^{87}	3/2	6834,1
H^2 (D)	1	327,3842	Cs^{133}	7/2	9192,631770± ±0,000427712 $\mathcal{H}^2_{ext}$
H^3 (T)	1/2	1516,702			
Na^{23}	3/2	1771,61	Tl^{203}	1/2	21106,06
Na^{22}	3	1220,64	Tl^{205}	1/2	21311,48

Les atomes de métaux alcalins étant faciles à détecter par la méthode d'ionisation superficielle (v. § 10.10), les structures hyperfines des spectres de ces atomes présentent un grand intérêt pour des *standards de fréquence quantiques à faisceaux atomiques.* Un premier standard de fréquence de ce type dans la bande de 3 cm a été réalisé en 1957 sur la transition $F_2 = 4 \rightarrow F_1 = 3$ de l'atome de césium Cs^{133} (sous le nom d'atomichron, c'est-à-dire de tube à faisceaux atomique de césium).

En réalisant de tels dispositifs il faut tenir compte de l'effet Zeeman sur les raies de la structure hyperfine. Quand l'atome est placé dans un champ magnétique extérieur $\vec{\mathcal{H}}_{ext}$, l'interaction de son moment magnétique total $|\mu_F| = g_F(\mu_B/\hbar)|P_F| = g_F\mu_B\sqrt{F(F+1)}$ avec ce champ donne

$$\Delta E_{F\mathcal{H}} = \sqrt{F(F+1)}\, g_F \mu_B \mathcal{H}_{ext} \cos(\widehat{\mathbf{P}_F, \vec{\mathcal{H}}_{ext}}). \qquad (6.75)$$

Dans un champ faible pour $\Delta\nu_{E\mathcal{H}} < \delta\nu_{SHF}$

$$\cos(\widehat{\mathbf{P}_F, \vec{\mathcal{H}}_{ext}}) = \frac{P_{Fz}}{P_F} = \frac{M_F}{\sqrt{F(F+1)}}, \qquad (6.76)$$

où P_{Fz} est la projection du moment angulaire total $\mathbf{P}_F$ de l'atome sur la direction du champ magnétique extérieur (axe z); M_F, le nombre quantique magnétique de l'atome pouvant prendre des valeurs de $+F$ à $-F$, c'est-à-dire au total $(2F+1)$ valeurs.

Les règles de sélection du nombre M_F sont les mêmes que celles des autres nombres quantiques magnétiques: $\Delta M_F = 0, \pm 1$. Les transitions de $\Delta M_F = 0$ correspondent à la composante π de l'émission et les transitions de $\Delta M_F = \pm 1$, aux composantes $\sigma^{\pm}$.

La décomposition des niveaux de la structure superfine de l'atome Cs^{133} est montrée sur la fig. 6.33, *b*. On doit également tenir compte du fait que la fréquence de la transition $F_2 = 4 \rightarrow F_1 = 3$ de l'atome Cs^{133} varie un peu avec le champ magnétique extérieur (effet Zeeman quadratique). Bien que la correction qui en résulte soit bien faible, on doit en tenir compte pour une détermination exacte de la fréquence de la transition (v. § 6.7 et Tabl. 6.11).

§ 6.10. Spectres moléculaires. Diffusion Raman de la lumière

Lois des spectres moléculaires. — Les spectres moléculaires sont, même dans le cas des molécules les plus simples, nettement plus compliqués que les spectres atomiques. Ceci tient à ce que dans le cas des molécules l'émission de la lumière par un système quantique excité est liée non seulement au changement de l'état des électrons mais également à la modification du mouvement des noyaux. Les noyaux des atomes qui constituent une molécule peuvent participer tant au mouvement de vibration, l'un par rapport à l'autre, qu'au mouvement de rotation autour d'un seul ou plusieurs axes de symétrie de la molécule [1]. Ces degrés de liberté du mouvement intramoléculaire sont quantifiés. Il en résulte que chaque bande de raies du spectre d'émission dit *spectre de bandes des molécules* (fig. 6.34, *a*) se trouve constituée, comme le montre une analyse plus détaillée, par une série de raies distinctes discrètes (fig. 6.34, *b*). Les intervalles d'énergie des photons pour des bandes voisines sont de l'ordre de $\Delta E \sim 10^{-1}$ eV, alors que les distances énergétiques entre les raies voisines dans les bandes sont de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-5} eV. Les intervalles d'énergie entre des groupes de bandes se chiffrent par des électrons-volts et correspondent à des transitions entre les états électroniques de la molécule tandis que les faibles valeurs de l'énergie des photons indiquées ci-dessus correspondent aux changements des états vibrationnel et rotationnel de la molécule. Vu qu'un changement de l'état vibrationnel (par exemple, une variation de la distance entre les noyaux atomiques) entraîne généralement une variation du moment d'inertie de la molécule, il convient de dire qu'on est en présence d'un *spectre de vibration-rotation des molécules*. Les fréquences de ce spectre se situent essentiellement dans l'infrarouge ($\nu \approx 10^{11}$ à 10^{13} Hz). Les transitions entre les niveaux de rotation des molécules lourdes (à grand moment d'inertie I_0) sont comprises dans le domaine des hyperfréquences ($\nu \sim 10^{10}$ Hz).

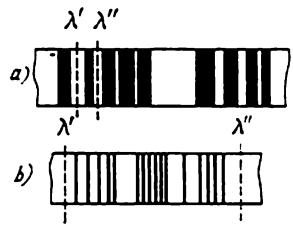


Fig. 6.34

Du fait d'une grande différence entre les masses des électrons et des noyaux et donc entre les vitesses moyennes de leur mouvement, le changement de la configuration de la couche électronique se produit lors d'une variation de la distance entre les noyaux d'une manière pratiquement instantanée, c'est-à-dire que les variations de la configuration électronique s'effectuent en phase avec les vibrations

[1] En étudiant les spectres moléculaires, on fait abstraction du mouvement de translation des molécules, car ce mouvement est (pour $v \ll c$) sans effet sur les propriétés optiques des molécules. C'est seulement par collisions que l'énergie du mouvement de translation peut être transférée aux degrés de liberté internes de la molécule.

des noyaux. On peut également considérer que les transitions entre deux états électroniques différents de la molécule s'effectuent si rapidement que la distance internucléaire dans la molécule n'arrive pas à varier de façon appréciable pendant la durée de ces transitions (*principe de Franck-Condon*). C'est pourquoi sur les graphiques représentant des courbes d'énergie potentielle (l'énergie étant portée en ordonnées et la distance R entre les noyaux en abscisses) les transitions électroniques sont figurées par des flèches verticales ($R = C^{te}$). Les circonstances qui viennent d'être indiquées permettent de séparer le problème du spectre d'émission de la molécule en deux parties: une partie électronique et une partie de vibration-rotation (pour simplifier, l'énergie de vibration et l'énergie de rotation de la molécule peuvent être considérées séparément). Sous ces réserves l'énergie totale (hamiltonien) de la molécule peut s'écrire sous la forme de la somme des termes suivants:

$$E_{i\,\mathrm{tot}} = E_{i\mathrm{e}} + E_{i\,\mathrm{vib}} + E_{i\,\mathrm{rot}} + E_{i\,\mathrm{SHF}}. \qquad (6.77)$$

En plus des termes dont il s'agit plus haut, cette somme comprend le terme $E_{i\,\mathrm{SHF}}$ qui est l'énergie des interactions fines et hyperfines entre les moments des atomes et les champs intramoléculaires.

Ainsi, au voisinage de chaque niveau électronique (i, k) il existe une collection de niveaux de vibration et de rotation et éventuellement une décomposition fine et hyperfine de ces niveaux (fig. 6.35).

Dans le cas général l'énergie d'un photon émis par une molécule excitée lors du passage de l'état i à l'état k a pour expression

$$h\nu_{ik} = E_{i\mathrm{tot}} - E_{k\,\mathrm{tot}} = (E_{i\mathrm{e}} - E_{k\mathrm{e}}) + (E_{i\mathrm{vib}} - E_{k\,\mathrm{vib}}) + \\ + (E_{i\mathrm{rot}} - E_{k\,\mathrm{rot}}) + (E_{i\mathrm{SHF}} - E_{k\mathrm{SHF}}). \qquad (6.78)$$

Or, la molécule peut émettre un photon sans changement de son état électronique. Comme il a été indiqué, ce spectre de rotation-vibration se situe dans l'infrarouge ($\lambda \approx 1$ à 10 µm), alors que le spectre purement rotationnel tombe dans l'infrarouge lointain ($\lambda \sim 100$ µm).

On remarquera que les raies d'émission infrarouge ne s'observent pas chez toutes les molécules. Par exemple les molécules symétriques biatomiques H_2, N_2, O_2 et d'autres n'émettent pas de raies infrarouges. Le fait est que le rayonnement infrarouge ne peut être émis (ou absorbé) que par suite d'une variation (dans le temps) du moment dipolaire de la molécule dirigé parallèlement à l'axe moléculaire du fait d'une variation périodique de la distance internucléaire. Lors de la rotation de la molécule le rayonnement n'est émis que si le moment du dipôle change de direction dans l'espace. Ceci signifie que seules les molécules constituées d'atomes hétérogènes possédant un moment dipolaire peuvent avoir des bandes de vibration et de rotation. Les molécules formées d'atomes identiques sont

parfaitement symétriques et donc n'ont pas de moment dipolaire permanent.

Symbolisme des termes moléculaires. — La systématisation des termes électroniques des molécules biatomiques ainsi que des molécules linéaires polyatomiques est basée sur la loi de conservation de la projection du moment orbital sur l'axe de la molécule. La valeur absolue de cette projection est désignée par la lettre grecque Λ. Suivant la valeur de ce nombre $\Lambda = 0, 1, 2$, etc. (en unités

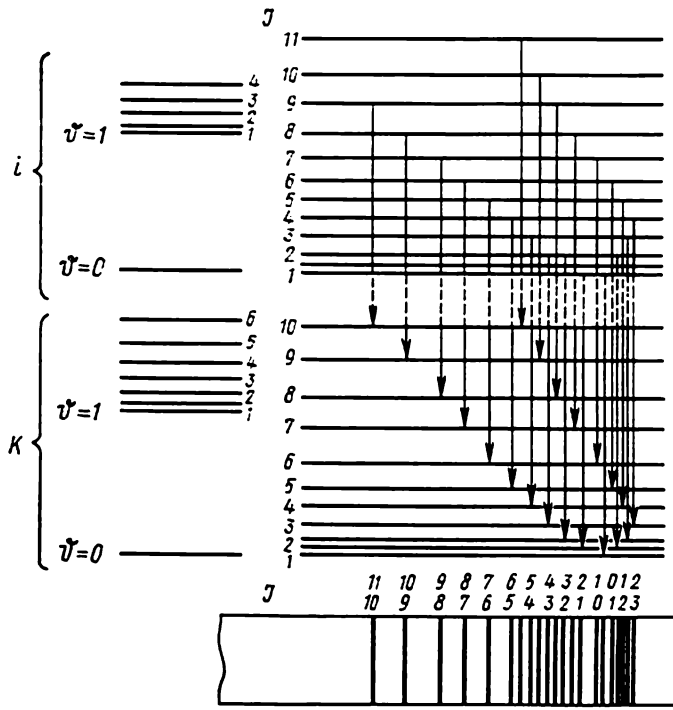


Fig. 6.35

de $\hbar$) les termes d'une molécule sont notés par des lettres grecques Σ, Π, Δ, etc. La multiplicité d'un terme, égale à $(2S + 1)$, s'écrit comme indice supérieur à gauche du symbole du terme (par exemple, pour $\Lambda = 0$ avec $S = 0$ et $S = 1$, le terme correspondant est noté $^1\Sigma$ et $^3\Sigma$). En outre, les termes moléculaires (ce qui est surtout important pour les termes Σ) se divisent en termes positifs (Σ^+) et négatifs (Σ^-) suivant que la fonction d'onde ne change pas ou change de signe quand le signe de toutes les coordonnées des noyaux et des électrons s'inverse.

Tous les états d'une molécule à $\Lambda \neq 0$ sont doublement dégénérés : à chaque valeur de l'énergie correspondent deux états de la molécule

ayant des directions opposées de la projection du moment orbital sur l'axe de la molécule. Pour $\Lambda = 0$, la réflexion de la molécule dans un plan perpendiculaire à son axe de symétrie soit laisse inchangé l'état de la molécule (Σ^+), soit conduit au changement de signe de la fonction d'onde (Σ^-). Dans des molécules constituées de deux atomes identiques on distingue également des termes pairs (g) et impairs (u). Pour des termes pairs la fonction d'onde ne change pas de signe (fonction symétrique) quand les coordonnées des électrons s'inversent, alors que pour des termes impairs elle change de signe (fonction antisymétrique). Des exemples de telles désignations ont été donnés sur les fig. 5.5 et 5.6. Si une molécule est constituée d'atomes identiques, son terme fondamental sera toujours $^1\Sigma_g^+$; si les atomes constituant une molécule sont différents, le terme fondamental de cette molécule sera $^1\Sigma_u^+$ (car pour une telle molécule la fonction d'onde ne peut pas être une fonction symétrique des coordonnées). Pourtant cette règle n'est pas sans exception. C'est ainsi que dans la molécule O_2 le terme fondamental $^3\Sigma_g^-$ correspond au cas de $\Lambda = 0$, $S = 1$. Dans la molécule NO, le terme fondamental $^2\Pi$ correspond à la condition de $\Lambda = 1$, $S = 1/2$. Les états électroniques possibles d'une molécule d'hydrogène (H_2) non excitée et la nature de la liaison homopolaire ont été examinés au § 5.4. Le problème de mécanique quantique concernant l'état d'un électron dans un système de deux puits de potentiel rectangulaires, problème qui constitue le modèle à une dimension le plus simple de la molécule biatomique, a été décrit au § 5.5. La résolution de l'équation de Schrödinger a montré que dans un tel système l'électron pouvait occuper des états décrits par une fonction d'onde soit symétrique, soit antisymétrique. Chaque état quantique E_0 (n) d'un puits de potentiel isolé se décompose, quand il apparaît un système de deux puits, en deux états quantiques. La distance énergétique entre ces états se détermine par l'intégrale de superposition. On observe le passage, par effet tunnel, de l'électron d'un puits dans un autre à travers la barrière de potentiel. Le caractère de symétrie des termes électroniques de la molécule détermine les règles de sélection lors des transitions électroniques: des termes positifs (+) ne peuvent être associés qu'avec des termes négatifs (—) et des termes pairs (g), qu'avec des termes impairs (u).

Niveaux énergétiques vibrationnels et rotationnels des molécules. — Les niveaux vibrationnels de la molécule biatomique la plus simple se déterminent par la formule (3.214) obtenue au § 3.10 pour l'énergie d'un oscillateur harmonique quantique. D'après cette formule

$$E_v = h\nu_0 (v + 1/2), \tag{6.79}$$

où v est le nombre quantique de vibration ($v = 0, 1, 2, 3, \ldots$); $\nu_0 = \sqrt{f/M_r}/2\pi$, la fréquence propre de vibrations des noyaux dans la molécule (f étant la constante de force quasi élastique; $M_r = M_1M_2/(M_1 + M_2)$, la masse réduite de la molécule).

Les règles de sélection lors des transitions entre les niveaux vibrationnels prévoient que $\Delta v = \pm 1$. A la température ordinaire ($kT \sim 0{,}01$ eV), les niveaux énergétiques vibrationnels de la molécule ne sont pratiquement pas excités, c'est-à-dire que la molécule se trouve dans l'état de $v = 0$, où son énergie est égale à l'énergie dite de point zéro (des oscillations zéro) $E_0 = h\nu_0/2$. A un niveau élevé d'excitation (par exemple à une haute température) l'oscillateur quantique ne peut plus être considéré comme étant harmonique. L'anharmonicité conduit à ce que la fréquence ν_0 devient

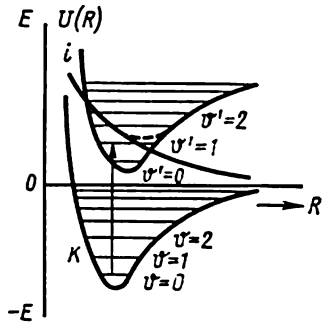


Fig. 6.36

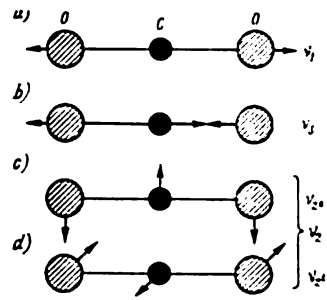


Fig. 6.37

dépendante de l'amplitude des oscillations et le spectre de niveaux énergétiques vibrationnels cesse d'être équidistant. Si l'énergie de vibration excède la valeur de l'énergie correspondant à l'asymptote horizontale de la courbe $U(R)$ (fig. 6.36), il se produit la *dissociation de la molécule* : elle se décompose en atomes constitutifs. Au voisinage de ce *seuil de dissociation* on observe une diminution de l'intensité et un étalement des raies du spectre d'émission (*phénomène de prédissociation*).

L'énergie de mouvement de rotation pour un rotateur quantique rigide (RQR) a été calculée au § 3.11. Suivant la formule (3.244) cette énergie peut prendre des valeurs quantifiées suivantes :

$$E_J = BhJ\,(J + 1), \tag{6.80}$$

où $B = h/8\pi^2 I_{0i}$ est la constante de rotation de la molécule ($I_{0i} = M_r R_{0i}^2$ étant le moment d'inertie des noyaux par rapport au centre des masses commun) ; $J = 0, 1, 2, 3, \ldots$ le nombre quantique de rotation [1].

La règle de sélection pour des transitions entre les niveaux rotationnels prévoit que $\Delta J = 0, \pm 1$. Les transitions à $\Delta J = 0$ sont désignées sous le nom de branche Q, celles à $\Delta J = +1$, de branche R et celles à $\Delta J = -1$, de branche P.

---

[1] Au lieu de J la formule (3.244) obtenue au § 3.11 fait intervenir le nombre quantique orbital l qui détermine le moment cinétique $\mathbf{p}_l$.

Calculons la valeur de Bh pour une molécule H_2 non excitée. Le moment d'inertie de cette molécule $I_{0i} = M_r R_{0i}^2 \approx 1{,}6 \cdot 10^{-27} \times \times (10^{-10})^2/2 \approx 10^{-47}$ kg·m². On en tire que $Bh = h^2/8\pi^2 I_{0i} \approx \approx 3 \cdot 10^{-3}$ eV. Pour des molécules plus lourdes $Bh \sim 10^{-4}$ eV. Ceci signifie que la distance énergétique entre les niveaux rotationnels est beaucoup plus petite que la distance entre les niveaux vibrationnels qui est généralement supérieure à kT à la température ordinaire ($kT \sim 10^{-2}$ eV).

En mesurant la position des niveaux rotationnels, on peut déterminer une grandeur bien importante qui est la distance internucléaire dans les atomes des molécules polyatomiques.

Spectre de la molécule de gaz carbonique. — Examinons à titre d'exemple les états de vibration-rotation dans le cas le plus simple. Un tel système quantique est représenté par la molécule linéaire CO_2 ($C^{12}O_2^{16}$) qui a deux degrés de liberté de rotation et quatre degrés de liberté de vibration (fig. 6.37). Pour simplifier l'analyse, nous négligerons les niveaux rotationnels de cette molécule. Les *vibrations linéaires symétriques* (fig. 6.37, *a*) correspondent au nombre d'ondes $\bar{\nu}_1 = 1388$ cm⁻¹. Les vibrations des atomes d'oxygène s'effectuent ici symétriquement le long de la ligne de couplage des atomes, c'est-à-dire le long de l'axe de la molécule. Dans le cas des *vibrations asymétriques* (fig. 6.37, *b*) le nombre d'ondes $\bar{\nu}_3 = 2349{,}16$ cm⁻¹. Les vibrations des atomes d'oxygène par rapport à l'atome de carbone dans la direction perpendiculaire à l'axe de la molécule correspondent à ce que l'on appelle *mode de déformation* de nombre d'ondes $\bar{\nu}_2 = 667{,}4$ cm⁻¹. Ces vibrations sont doublement dégénérées parce que la « flexion » de la molécule peut se produire à la même fréquence dans deux plans orthogonaux passant par l'axe de la molécule (fig. 6.37, *c* et *d*).

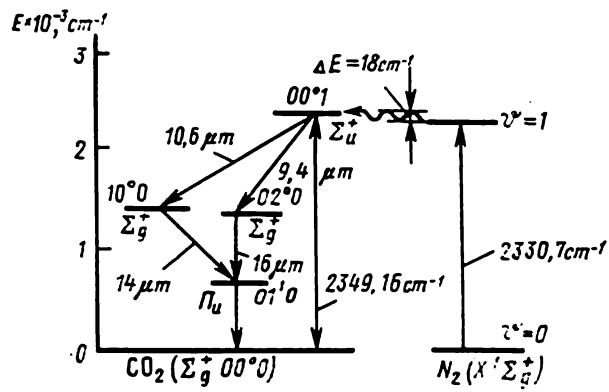


Fig. 6.38

La structure des niveaux vibrationnels de la molécule CO_2 se détermine par la collection de fréquences normales (ν_1, ν_2, ν_3), de leurs harmoniques et de fréquences de combinaison (fig. 6.38).

Les transitions s'effectuent entre les niveaux caractérisés par des combinaisons de trois nombres quantiques de vibration

$$v_1,\ v_2^l,\ v_3 \rightarrow v_1',\ v_2'^l,\ v_3',$$

où v sont les nombres quantiques de vibration liés à trois types normaux de vibrations de la molécule CO_2 et l est le nombre quantique caractérisant le moment cinétique $|\mathbf{P}_l| = \hbar\sqrt{l(l+1)}$ lié à la déformation de la molécule. Cet indice signifie également une double dégénérescence de la vibration de déformation. Le nombre l peut prendre les valeurs suivantes: $l = v, (v-2), \ldots, 0$ (pour v_2 pairs) et $l = v, (v-2), \ldots, 1$ (pour v_2 impairs). Les règles de sélection observées lors des transitions sont: 1) $|\Delta l| = 0$ avec $|\Delta v_2|$ pair et $|\Delta v_3|$ impair; 2) $|\Delta l| = 1$ avec $|\Delta v_2|$ impair et $|\Delta v_3|$ pair [1].

Les molécules CO_2 constituent la principale composante active du laser à mélange de CO_2-N_2-He qui est un des lasers de puissance les plus répandus. Ce laser possède un rendement élevé ($\eta \sim 10$ %) grâce à l'utilisation d'un schéma très commode des niveaux de la molécule CO_2 (v. fig. 6.38) dans lequel la fréquence de la transition laser principale ($00^01 \rightarrow 10^00$ ou $00^01 \rightarrow 02^00$) n'est que deux fois plus grande que la fréquence de pompage (transition $000^0 \rightarrow 00^01$ de l'état fondamental Σ_g^+ à l'état Σ_u^+) [2]. Le laser à CO_2 peut fonctionner tant en continu qu'en impulsions. Sa longueur d'onde d'émission principale $\lambda = 10{,}6$ µm. En outre il peut émettre aux longueurs d'onde $\lambda = 9{,}4$ µm (transition $00^01 \rightarrow 02^00$), $\lambda = 14$ µm (transition $10^00 \rightarrow 01^10$) et $\lambda = 16$ µm (transition $02^00 \rightarrow 01^10$).

Spectre d'inversion de la molécule d'ammoniac. — La molécule d'ammoniac NH_3 ($N^{14}H_3^1$) est une molécule plus complexe du type de toupie symétrique. D'autres représentants de cette classe sont l'arsine (AsH_3) et la phosphine (PH_3). Dans la molécule NH_3, les trois atomes d'hydrogène se situent dans un même plan, alors que l'atome d'azote occupe une position au-dessus ou au-dessous de ce plan (fig. 6.39). Lorsque l'atome N traverse le plan des atomes H, tout se passe comme si la molécule NH_3 était mise « à l'envers ». En mécanique quantique, de tels mouvements de vibration sont appelés *inversion* (*image dans un miroir*). En plus de l'inversion, la molécule NH_3 a deux degrés de liberté de rotation: 1) elle peut tourner autour de son axe de symétrie A ; 2) les atomes légers d'hydrogène peuvent tourner autour de l'axe B (perpendiculaire à l'axe A) passant par l'atome d'azote relativement lourd.

---

[1] Pour plus de détails voir par exemple Herzberg G. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules. New York, 1945.

[2] Comme le montre la fig. 6.38, l'inversion de populations des niveaux de la transition laser de la molécule CO_2 peut s'obtenir également par pompage lors des collisions par résonance avec une molécule d'azote excitée par choc électronique de l'état fondamental $X^1\Sigma_g^+$ ($v = 0$) à l'état de $v = 1$. L'énergie de cet état n'est que de $\Delta E = 18$ cm^{-1} inférieure à l'énergie de l'état Σ_u^+ de la molécule CO_2. Cet inconvénient est compensé par l'énergie du mouvement de translation relative des molécules dans le système de leur centre des masses.

Selon la théorie quantique l'énergie du mouvement de rotation d'une molécule du type de toupie symétrique a pour valeur

$$E_{\text{rot}} = B_0 hJ\,(J+1) + h\,(A_0 - B_0)\,K^2, \qquad (6.81)$$

où $B_0 = h/8\pi^2 I_B$ et $A_0 = h/8\pi^2 I_A$ sont respectivement les première et deuxième constantes de rotation (I_A et I_B étant les moments d'inertie lors de la rotation autour des axes A et B respectivement); K est le deuxième nombre quantique de rotation qui détermine,

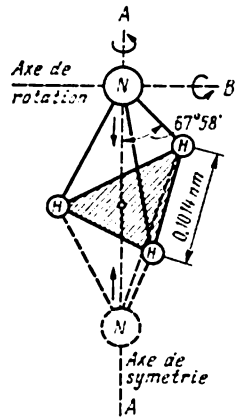


Fig. 6.39

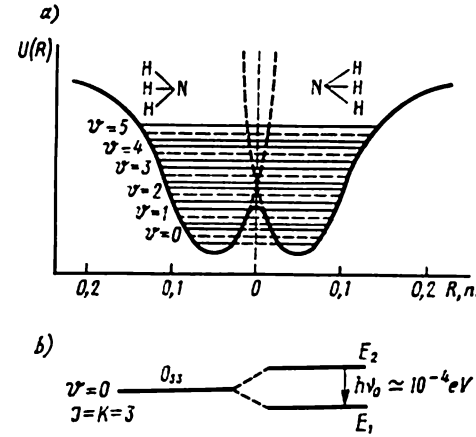


Fig. 6.40

conformément aux règles de la quantification spatiale, la projection du moment angulaire de la molécule $|\mathbf{P}_J| = \hbar\sqrt{J(J+1)}$ sur l'axe de symétrie: $\hbar\mathbf{K} = \hbar\mathbf{J}\cos\theta$, c'est-à-dire que $\cos\theta = K/J$.

Il s'ensuit que le nombre K peut prendre des valeurs de $+J$ à $-J$. C'est ainsi par exemple que pour $J = 1$ le nombre $K = 0, \pm 1$. Ceci signifie que pour $J = 1$ l'angle θ peut prendre trois valeurs: 0, $\pi/2$ et π.

La fig. 6.40, *a* montre la courbe d'énergie potentielle d'une molécule du type de toupie symétrique NH_3. Ce sont deux puits de potentiel séparés par une barrière. Lorsque la molécule NH_3 est dans l'état de vibration fondamental ($v = 0$), l'atome d'azote traverse la barrière de potentiel, c'est-à-dire que l'inversion résulte de l'effet tunnel. Du fait d'un puits de potentiel double, les états d'énergie sont représentés pour différentes valeurs de v par deux niveaux situés l'un près de l'autre [1].

---

[1] Pour la résolution d'un problème analogue de mécanique quantique relatif au système contenant un électron et deux puits de potentiel rectangulaires, voir § 5.5.

Les vibrations des atomes dans les molécules correspondent généralement à l'émission de photons dans l'infrarouge. Les vibrations de l'atome d'azote dans la molécule NH_3 se rangent dans la classe de *mouvements freinés* (le rôle du facteur de freinage est joué ici par le « passage » de l'atome N au travers de la barrière qui sépare deux configurations différentes de la molécule).

Par suite du « freinage » les fréquences des oscillations liées à l'inversion se situent non pas dans l'infrarouge mais dans le domaine des hyperfréquences ($\nu_0 = 23\,870$ MHz, ce qui correspond à la longueur d'onde $\lambda_0 = 1{,}26$ cm). La rotation de la molécule NH_3 autour de son axe de symétrie A et autour de l'axe B donne lieu à l'apparition d'une structure fine des transitions d'inversion. Le fait est que les forces centrifuges font varier la distance entre les atomes d'hydrogène lorsque la molécule tourne autour de l'axe A. Il en résulte une modification de la forme de la courbe d'énergie potentielle et une diminution de la hauteur de la barrière de potentiel. Tout ceci facilite l'inversion de la molécule. Actuellement, on compte dans le spectre d'inversion de la molécule NH_3 plus de 50 raies différentes. La plus intense est la raie *3-3* ($J = K = 3$). La décomposition du niveau de vibration-rotation O_{33} ($v = 0$, $J = K = 3$) est montrée sur la fig. 6.40, *b*. La valeur de cette décomposition $\Delta E \approx 10^{-4}$ eV. Cette raie intense a été utilisée par Basov, Prokhorov et Townes dans le premier maser réalisé en 1954 simultanément en U.R.S.S. (Institut de physique Lébédev) et aux Etats-Unis (Université de Columbia). La séparation des molécules NH_3 actives (E_2) et non actives (E_1) dans le maser s'obtient à l'aide d'un champ électrique inhomogène produit dans un condensateur quadrupolaire (v. § 2.7). Dans ces conditions, l'interaction entre les molécules NH_3 et le champ électrique $\bar{\mathscr{E}}$ s'effectue grâce à un moment électrique induit (effet Stark quadratique) dont l'orientation est différente pour les états E_1 et E_2.

Il faut noter que la raie (*3-3*) a une structure hyperfine due aux différentes interactions intramoléculaires: 1) interaction quadrupolaire électrique entre le moment Q_N du noyau $_7N^{14}$ et le champ électrique intramoléculaire ($\Delta\nu_Q$ étant de l'ordre de plusieurs mégahertz); 2) interaction spin-spin entre les noyaux $_1H^1$ et $_7N^{14}$; 3) interaction entre les moments magnétiques des noyaux et le champ magnétique qui prend naissance lors de la rotation de la molécule ($\Delta\nu_\mu \sim 100$ kHz). Dans le cas général ces transitions hyperfines ne s'observent pas séparément, cependant elles déterminent la forme de la raie de la transition *3-3*.

Diffusion Raman de la lumière. — La diffusion Raman fournit un procédé commode pour l'étude des niveaux vibrationnels des molécules (v. aussi § 4.5). Lorsqu'une lumière monochromatique de fréquence ν_0 est diffusée sur les molécules, le spectre de la lumière diffusée comporte en plus de raie non déplacée de fréquence ν_0 encore des *raies supplémentaires* (*satellites*) déplacées de part et d'autre de ν_0, c'est-à-dire des raies de fréquences $\nu_0 \pm \Delta\nu_i$. La raie satellite de fréquence $\nu - \Delta\nu_i$ est appelée *raie rouge* ou *raie Stokes* et la raie satellite de fréquence $\nu_0 + \Delta\nu_i$ est dite *raie violette* ou *raie anti-Stokes* (fig. 6.41). La variation $\Delta\nu_i$ de la fréquence de la lumière ne dépend pas de la fréquence ν_0 du faisceau lumineux initial, de plus les valeurs de $\Delta\nu_i$ coïncident avec les fréquences propres ν_{0i} des oscillations des atomes dans les molécules qui diffusent la lumière. En d'autres termes, les fréquences des raies satellites sont des combinaisons de la fréquence d'oscillations ν_0 et des

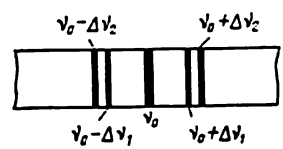


Fig. 6.41

fréquences des oscillations intramoléculaires. Ceci explique le terme de *diffusion combinatoire* par lequel on désigne dans la littérature russe la diffusion Raman.

L'intensité I_s des raies Stokes est toujours plus élevée que l'intensité I_a des raies anti-Stokes ($I_a/I_s < 1$) et le rapport I_a/I_s est d'autant plus petit que la fréquence ν_{0i} est plus haute. La valeur de ce rapport dépend de façon substantielle de la température du milieu diffusant : le rapport I_a/I_s augmente quand la température T s'élève. Selon la théorie quantique de la lumière. la diffusion Raman est liée à la diffusion inélastique des photons en cas de leur collision avec des molécules dont l'énergie vibrationnelle ne peut varier que d'une quantité quantifiée déterminée

$$\Delta E_{\text{vib}} = E^i_{v_2} - E^i_{v_1} = h\nu_{0i}(v_2 - v_1) = \pm h\nu_{0i}. \qquad (6.82)$$

Ici, on a tenu compte du fait que les règles de sélection n'autorisent que des transitions à $\Delta v = \pm 1$. Le cas de $\Delta v = -1$ correspond à l'apparition d'une raie Stokes et celui de $\Delta v = +1$, d'une raie anti-Stokes. La lumière diffusée sera constituée par des photons d'énergie

$$h\nu_s = h\nu_0 \pm h\nu_{0i}, \qquad (6.83)$$

c'est-à-dire que

$$\nu_s = \nu_0 \pm \nu_{0i}. \qquad (6.84)$$

Si un photon subit une diffusion élastique ou traverse la matière sans diffusion, $\nu_s = \nu_0$. La variation du rapport I_a/I_s en fonction de la température est elle aussi facile à expliquer. Ce rapport se détermine par la population des niveaux correspondants. Quand la température s'élève, la population des forts niveaux vibrationnels croît et ce sont précisément eux qui déterminent les transitions radiatives ($\Delta v = -1$), alors que les transitions depuis l'état fondamental par exemple s'effectuent avec absorption ($\Delta v = +1$). C'est pourquoi

$$\frac{I_a}{I_s} = \frac{N_1 + N_2 + N_3 + \ldots}{N_0 + N_1 + N_2 + N_3 + \ldots} < 1, \qquad (6.85)$$

où N_0, N_1, N_2, . . . sont les populations des niveaux à $v = 0, 1, 2, \ldots$.

Les spectres des molécules plus complexes n'ont pas été examinés au cours de ce chapitre. Cette question relève plutôt de la chimie organique et de la biophysique. Nous passons donc directement à l'étude des propriétés des corps solides inorganiques.

CHAPITRE 7

INTRODUCTION À LA PHYSIQUE DE L'ÉTAT SOLIDE

§ 7.1. Structure des cristaux

Substances amorphes et substances cristallines. — Suivant l'arrangement relatif des atomes, des molécules et des ions qui les constituent, les substances solides se divisent en deux groupes: les *substances cristallines* et les *substances amorphes*. La différence entre ces deux groupes réside dans l'ordre suivant lequel les particules constituantes sont disposées dans l'espace. Les substances amorphes montrent un *ordre à courte distance*, c'est-à-dire une loi déterminée de la disposition relative des atomes voisins les plus proches qui ne s'étend pourtant pas à de grandes parties du corps et ne se répète pas périodiquement dans l'espace. Les substances cristallines se caractérisent par un *ordre à grande distance* de la disposition des atomes, c'est-à-dire présentent une structure périodique ordonnée dans l'espace, qui se conserve dans le temps si les conditions extérieures restent inchangées et s'appelle *réseau cristallin*.

La structure différente des substances cristallines et amorphes conditionne une différence substantielle entre leurs propriétés physiques. L'absence de l'ordre à grande distance dans les substances amorphes les rend isotropes, c'est-à-dire ayant des propriétés uniformes dans toutes les directions, alors que les substances cristallines se caractérisent par une anisotropie très prononcée des propriétés (mécaniques, électriques, optiques, thermiques et autres). A la différence des cristaux, les corps amorphes n'ont pas de température de fusion bien déterminée. Lorsqu'ils sont chauffés, ils se ramollissent progressivement et finissent par passer à l'état liquide. Remarquons que même aux basses températures les corps amorphes possèdent une certaine fluidité, si bien qu'ils peuvent être considérés pratiquement comme des liquides à grand coefficient de viscosité. Le rôle que les substances amorphes jouent dans les dispositifs électroniques n'étant pas pour l'instant très important, nous n'étudierons pas ces corps dans ce livre (excepté le § 9.8) et passerons directement aux substances cristallines, en les réunissant sous les termes génériques de « cristal » et de « corps solide ». Nous rangeons dans le même groupe les substances polycristallines constituées

d'une multitude de petits cristaux différemment orientés dans l'espace et de ce fait dépourvus d'anisotropie.

Symétrie de translation. — Les concepts de réseau cristallin sont basés sur la notion de *maille* (*cellule*) *élémentaire*, c'est-à-dire de plus petit polyèdre qu'on peut séparer dans un cristal. La reproduction successive de mailles élémentaires dans l'espace permet d'obtenir un réseau cristallin dans tout le volume. Les endroits d'emplacement des atomes dans la maille sont appelés nœuds du réseau et les espaces entre les nœuds sont appelés interstices du réseau.

Une des propriétés les plus importantes d'un réseau cristallin est sa *symétrie de translation* qui consiste en ce que lorsqu'il se déplace parallèlement à lui-même (effectue un mouvement de translation) d'un vecteur $\mathbf{T} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$, n_1, n_2, n_3 étant des nombres entiers, le cristal s'amène en coïncidence avec lui-même. La distance minimale sur laquelle se produit cette coïncidence s'appelle période de translation dans la direction donnée. Les vecteurs $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$ et $\mathbf{a}_3$ de longueur minimale, non situés dans un même plan (non coplanaires), sont appelés vecteurs de translation ou *vecteurs de base*. Ils déterminent la forme de la maille élémentaire dont le volume est égal à

$$\Omega_0 = (\mathbf{a}_1 [\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3]) = (\mathbf{a}_3 [\mathbf{a}_1\mathbf{a}_2]) = (\mathbf{a}_2 [\mathbf{a}_3\mathbf{a}_1]). \qquad (7.1)$$

Du fait de la symétrie de translation, certaines caractéristiques des cristaux sont périodiques, par exemple la densité de charge des électrons ρ ou du potentiel électrostatique V du réseau, c'est-à-dire que $\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r} + \mathbf{T})$ et $V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{T})$. Si la maille élémentaire ne comporte qu'un seul atome du réseau, elle est dite *simple* et l'ensemble des vecteurs $\mathbf{T}$ issus d'un des nœuds du réseau détermine les coordonnées de tous les autres nœuds. Il existe pourtant des réseaux qui ne peuvent pas s'obtenir par la translation d'un seul nœud. Dans un tel cas il est nécessaire de faire subir la translation à un groupe d'atomes, c'est-à-dire à une *base*, pour obtenir tout le volume du réseau qui est appelé *réseau à base*. La position de tous les nœuds dans un tel réseau est donnée par l'ensemble des vecteurs $\mathbf{R} = \mathbf{T} + \mathbf{G}_p$, où le vecteur $\mathbf{G}_p = g_{p1}\mathbf{a}_1 + g_{p2}\mathbf{a}_2 + g_{p3}\mathbf{a}_3$ ($0 \leqslant g_{pi} < 1$, $i = 1, 2, 3$) détermine la position du p-ième nœud interne du réseau par rapport à son sommet (le nombre de vecteurs $\mathbf{G}_p$ est égal au nombre de nœuds internes de la maille).

Types de réseaux cristallins. — Les réseaux construits par translation d'une maille élémentaire simple ont reçu le nom de *réseaux de Bravais*. Suivant le type de symétrie de disposition des atomes dans l'espace on distingue 14 types de réseaux de Bravais réunis en sept systèmes de symétrie (*syngonies*). Pour plus de clarté et pour mieux mettre en évidence les propriétés de symétrie, ces réseaux sont décrits non seulement à l'aide de mailles élémentaires simples mais dans certains cas également à l'aide de mailles élémentaires complexes contenant plus d'un atome, bien qu'on montre que tous les 14

réseaux de Bravais sont des réseaux simples. Remarquons que des réseaux à base peuvent être représentés par l'ensemble de plusieurs réseaux de Bravais intercalés l'un dans l'autre.

Les syngonies déterminent l'aspect extérieur d'une maille élémentaire, elles ne dépendent pas de l'arrangement des atomes à l'intérieur de la maille. Pour la description des syngonies on introduit un système d'axes cristallographiques X, Y, Z qui partent d'un des nœuds et sont dirigés le long des arêtes des mailles élémentaires en formant des angles α, β, γ, les distances entre les atomes le long des axes (*constantes de réseau*) étant a, b et c (fig. 7.1).

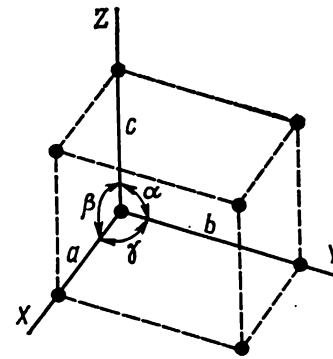


Fig. 7.1

Le Tableau 7.1 et la figure 7.2 donnent la classification de tous les 14 types de réseaux de Bravais et montrent les formes des mailles élémentaires, les mailles simples étant tracées en traits forts.

En plus du réseau simple, on distingue les types suivants de réseaux de Bravais : centré, à base centrée et à faces centrées suivant que les atomes se situent aux centres de la maille élémentaire elle-même, aux centres des faces opposées ou aux centres de toutes les faces respectivement.

Tableau 7.1

Syngonie	Paramètres de la maille élémentaire	
	a, b, c	α, β, γ
Triclinique	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$
Monoclinique	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90°$, $\beta \neq 90°$
Rhombique	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$
Tétragonale	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$
Trigonale (rhomboédrique)	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$
Hexagonale	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90°$, $\gamma = 120°$
Cubique	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$

Les métaux possèdent généralement des réseaux de structure cubique ou hexagonale. Les constantes du réseau sont en règle générale presque égales aux dimensions atomiques, ce qui témoigne d'une très grande densité des particules dans le cristal qui se conserve même à la fusion lorsque l'arrangement symétrique et périodique des atomes est dérangé. La densité d'entassement des atomes dans

les semi-conducteurs est plus faible que dans les métaux, ce qui détermine en large mesure leurs propriétés. A la fusion, le germanium ou le silicium, dont la densité des atomes croît à cet instant, commencent à présenter des propriétés des métaux.

La densité atomique se détermine par le *nombre de coordination* (ou coordinence), c'est-à-dire le nombre d'atomes voisins les plus proches pour chaque atome du réseau. Pour les métaux, les nombres de coordination caractéristiques sont 8 ou 12 et pour les semi-conducteurs 8 — N, N étant le numéro du groupe de l'élément dans le

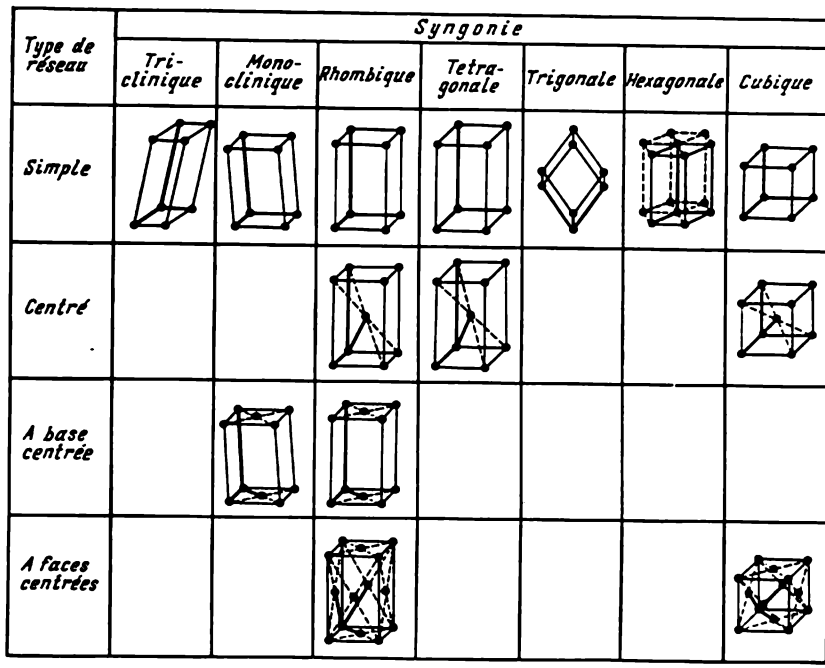


Fig. 7.2

Tableau périodique de Mendéléev. C'est ainsi par exemple que pour Si et Ge le nombre de coordination est égal à quatre, pour Bi et Sb, à trois et pour S et Se, à deux.

Dans un réseau ionique on observe une alternance des ions de signes opposés. Tout se passe comme si deux réseaux indépendants (constitués par exemple de Na^+ et Cl^-) s'emboîtaient l'un dans l'autre.

Il convient de signaler tout spécialement un réseau cristallin du type diamant, réseau dans lequel se cristallisent le germanium et le silicium. Il représente une superposition de deux réseaux cubiques à faces centrées, décalés l'un par rapport à l'autre de 1/4 de

longueur de la diagonale de la maille (fig. 7.3). Chaque atome dans la maille est lié à quatre voisins placés aux sommets d'un tétraèdre régulier. Un arrangement analogue des atomes s'observe dans le réseau de la blende de zinc, à cette différence près que sa maille élémentaire contient des atomes de nature différente. Une structure similaire est caractéristique de beaucoup de composés semi-conducteurs du type $A^{I}B^{VII}$, $A^{II}B^{VI}$, $A^{III}B^{V}$ tels que GaAs, ZnS et autres.

Indices de nœuds, de directions et de plans. — La position d'un nœud du réseau est repérée dans le système de coordonnées cristallographiques par des indices $[[mnp]]$, où m, n et p sont les coordonnées

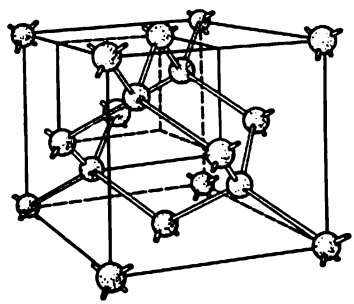


Fig. 7.3

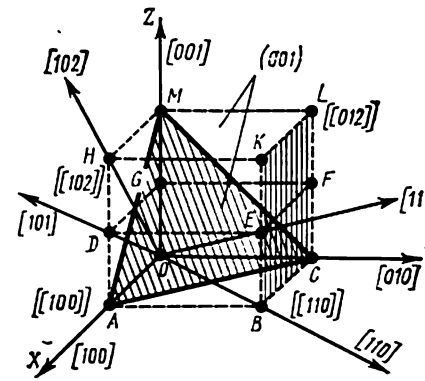


Fig. 7.4

du nœud en unités de constante de réseau, c'est-à-dire que $x = ma$, $y = nb$, $z = pc$. Les indices de directions cristallographiques $[uvw]$ sont trois nombres entiers aussi petits que possible dont les rapports sont égaux à ceux des cosinus des angles formés entre ces directions et les axes cristallographiques.

Pour décrire la position d'un plan atomique ou d'un autre, on adopte un système de trois *indices de Miller* qui s'écrivent sous la forme (hkl) et déterminent de façon univoque la pente du plan donné (les plans parallèles ont des indices de Miller identiques). Pour trouver les nombres h, k et l il convient de déterminer les points d'intersection du plan considéré avec les axes cristallographiques, d'exprimer les distances de ces points à l'origine des coordonnées en unités de constante de réseau, de calculer les inverses de ces coordonnées et de réduire ces inverses au plus petit dénominateur commun. Les numérateurs des fractions ainsi obtenues sont les indices de Miller.

Illustrons l'application de cette méthode sur l'exemple du plan passant par les points A, M et C (fig. 7.4). Les distances à l'origine des coordonnées des points d'intersection de ce plan avec les axes OA, OC et OM exprimées par les constantes de réseau (OA, OC et OG) sont égales respectivement à 1 ; 1 ; 2. Les inverses de ces distan-

ces sont 1/1 ; 1/1 ; 1/2 ou, après la réduction au plus petit dénominateur commun, 2/2 ; 2/2 et 1/2. Les numérateurs de ces fractions donnent les indices de Miller $h = 2$, $k = 2$, $l = 1$ qu'il convient d'écrire sous la forme (2 2 1).

Si un plan est parallèle à l'axe, on convient de considérer que la distance au point d'intersection avec l'axe est égale à l'infini et que l'indice de Miller correspondant est égal à zéro. En particulier, pour le plan *BCLK* les indices de Miller sont (0 1 0). Si un plan coupe l'axe dans la région des valeurs négatives, l'indice de Miller correspondant est surmonté du signe moins, par exemple $(1\ \bar{2}\ 0)$. Une famille de plans équivalents suivant le caractère de symétrie est repérée par l'indice $\{hkl\}$. Un exemple d'une telle famille est fourni par les faces d'un réseau cubique. Le système de trois indices de Miller est applicable à tous les réseaux cristallins excepté le réseau hexagonal qui se décrit à l'aide de quatre axes cristallographiques et de quatre indices. La loi des indices rationnels affirme que les indices des faces d'un cristal s'expriment par des nombres entiers aussi petits que possible. Les indices de quelques nœuds, directions et plans sont indiqués sur la fig. 7.4.

Réseau réciproque. — En examinant les questions liées à l'influence de la périodicité du réseau sur les propriétés physiques des corps solides, en particulier, en étudiant la structure d'un réseau cristallin et le comportement des électrons dans le solide, on utilise souvent la notion de *réseau réciproque*, c'est-à-dire d'un réseau construit par la translation des nœuds du réseau direct d'un vecteur $\mathbf{B} = m_1\mathbf{b}_1 + m_2\mathbf{b}_2 + m_3\mathbf{b}_3$, où

$$\mathbf{b}_1 = \frac{[\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3]}{(\mathbf{a}_1[\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3])}, \quad \mathbf{b}_2 = \frac{[\mathbf{a}_3\mathbf{a}_1]}{(\mathbf{a}_2[\mathbf{a}_3\mathbf{a}_1])}, \quad \mathbf{b}_3 = \frac{[\mathbf{a}_1\mathbf{a}_2]}{(\mathbf{a}_3[\mathbf{a}_1\mathbf{a}_2])};$$

m_1, m_2, m_3 étant des entiers.

Les vecteurs $\mathbf{b}_1$, $\mathbf{b}_2$ et $\mathbf{b}_3$ ayant les dimensions de l'inverse d'une longueur sont les vecteurs de base du réseau réciproque et déterminent la forme de sa maille élémentaire dont le volume est inversement proportionnel au volume de la maille élémentaire du réseau direct :

$$\Omega_1 = (\mathbf{b}_1[\mathbf{b}_2\mathbf{b}_3]) = \frac{1}{(\mathbf{a}_1[\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3])} = \frac{1}{\Omega_0}. \tag{7.2}$$

Le réseau réciproque possède les propriétés suivantes :

1) $\mathbf{a}_i\mathbf{b}_k = \begin{cases} 0 & i \neq k, \\ 1 & i = k; \end{cases}$

2) le vecteur de translation $\mathbf{B}$ du réciproque est perpendiculaire au plan du réseau direct à indices de Miller (hkl) si $m_1 : m_2 : m_3 = h : k : l$;

3) la longueur du vecteur $\mathbf{B} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3$ est égale à l'inverse de la distance entre les plans $\{hkl\}$ du réseau direct.

Méthodes d'analyse radiocristallographique. — L'étude de la structure cristalline des corps est basée sur l'utilisation du phéno-

mène de diffraction qui se manifeste lorsque le cristal est soumis à un rayonnement X ou au bombardement par un flux de particules élémentaires de longueur d'onde de de Broglie comparable avec la constante de réseau (de l'ordre de 0,1 nm). Les figures de diffraction obtenues dans de telles expériences fournissent des informations sur les distances entre les plans atomiques orientés sous des angles différents par rapport à la surface du cristal, ce qui permet de se faire une idée générale de la structure atomique.

En se réfléchissant sur les divers plans atomiques parallèles, ayant des espacements identiques d, les rayons X dont les énergies des quanta sont de l'ordre de 10 à 100 keV, s'ajoutent pour former un système de maximums de diffraction satisfaisant à la condition de Wulff-Bragg (loi de Bragg):

$$2d \sin \theta = n\lambda, \tag{7.3}$$

où θ est l'angle fait par le plan d'atomes avec la direction du rayonnement X (angle de glissement); n un entier (caractérisant l'ordre de la réflexion).

La condition de Wulff-Bragg peut être satisfaite soit en faisant varier l'angle θ, soit en utilisant un rayonnement X non monochromatique. Il existe donc différentes méthodes d'analyse radiocristallographique.

Dans la *méthode de Laue*, le cristal est soumis à un faisceau de rayons X ayant un spectre de longueur d'onde continu. En se réfléchissant sur divers plans atomiques, les rayons X laissent sur une plaque photographique une trace sous forme d'un système régulier de spots correspondant à la condition de Wulff-Bragg. Chacun des spots représente la trace de réflexion des rayons X sur une famille de plans parallèles orientés d'une façon déterminée dans le cristal. On obtient un tableau analogue dans la méthode de Laue à la transmission lorsque le faisceau de rayons X arrive d'un côté d'un échantillon cristallin et la plaque photographique est placée de l'autre côté du cristal.

Si α_0, β_0 et γ_0 sont les angles que le faisceau incident de rayons X fait avec les axes cristallographiques et α_0', β_0' et γ_0' sont les angles formés entre les axes et les rayons X diffusés par le cristal, la condition d'amplification par interférence pour un réseau cubique de constante a s'écrit sous la forme

$$\left.\begin{aligned} a(\cos\alpha_0' - \cos\alpha_0) &= n_x\lambda, \\ a(\cos\beta_0' - \cos\beta_0) &= n_y\lambda, \\ a(\cos\gamma_0' - \cos\gamma_0) &= n_z\lambda, \end{aligned}\right\} \tag{7.4}$$

où n_x, n_y, n_z sont des nombres entiers quelconques.

Il est évident que dans ce cas doivent être satisfaites les égalités

$$\left.\begin{aligned} \cos^2\alpha_0 + \cos^2\beta_0 + \cos^2\gamma_0 &= 1, \\ \cos^2\alpha_0' + \cos^2\beta_0' + \cos^2\gamma_0' &= 1. \end{aligned}\right\} \tag{7.5}$$

Chacune des égalités (7.4) constitue la condition d'amplification des rayons X diffusés par une chaîne linéaire des atomes situés le long de l'axe correspondant et tout le système (7.4) détermine la condition d'amplification des ondes diffusées par le réseau spatial. On peut montrer que la condition (7.3) de Wulff-Bragg est un cas particulier des équations (7.4).

Pour une combinaison de nombres n_x, n_y et n_z les équations (7.4) et (7.5) ne sont compatibles que pour une longueur d'onde déterminée :

$$\lambda(\alpha_0, \beta_0, \gamma_0, n_x, n_y, n_z) = 2a \frac{n_x \cos\alpha_0 + n_y \cos\beta_0 + n_z \cos\gamma_0}{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}. \quad (7.6)$$

Dans le cas particulier où le faisceau primaire arrive le long de l'axe Z ($\alpha_0 = \beta_0 = \pi/2$, $\gamma_0 = 0$), la condition de maximum de l'onde diffusée (7.4) s'écrit sous la forme suivante :

$$\left.\begin{aligned} a\cos\alpha_0' &= n_x\lambda, \\ a\cos\beta_0' &= n_y\lambda, \\ a(\cos\gamma_0' - 1) &= n_z\lambda. \end{aligned}\right\} \quad (7.7)$$

D'où on tire

$$\lambda\left(\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}, 0, \quad n_x, n_y, n_z\right) = 2a \frac{n_z}{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}. \quad (7.8)$$

Pour pouvoir observer sur une plaque photographique le système de maximums correspondant à toutes les combinaisons possibles de nombres n_x, n_y et n_z, le cristal doit être irradié par un faisceau non monochromatique de rayons X ayant un spectre de longueur d'onde continu bien large. C'est là un inconvénient de la méthode de Laue, car du fait d'un large spectre de longueur d'onde chaque plan atomique donne plusieurs réflexions, de sorte que des points distincts correspondants aux figures obtenues sur la plaque photographique (diagramme Laue) résultent de la superposition des maximums de diffraction de différents ordres et le diagramme Laue devient difficile à interpréter.

Une méthode plus simple est celle *de Bragg* dans laquelle un cristal tournant ou vibrant est soumis à un rayonnement X monochromatique. Les maximums d'intensité du rayonnement réfléchi n'apparaissent que pour des angles de glissement θ satisfaisant à la condition de Wulff-Bragg, si bien que sur la plaque photographique on observe un système de lignes qui permet de déterminer, à l'aide de la formule (7.3), l'espacement d des plans atomiques.

Pour l'étude des substances cristallines à grains fins, à différente orientation des faces, on applique la *méthode de Debye-Scherrer*. Dans cette méthode, un faisceau monochromatique de rayons X tombe sur un plan constitué par des microcristaux (la dimension des grains ne dépasse pas 10^{-3} mm) orientés de façon désordonnée. Des maximums de rayonnement diffracté ne sont observés que pour

des microcristaux qui satisfont à la condition (7.3). Ainsi, les rayons réfléchis sur plusieurs surfaces forment dans l'espace un système de surfaces coniques coaxiales dont l'axe se confond avec la direction du pinceau incident, tandis que sur la plaque photographique placée perpendiculairement à l'axe des cônes, on obtient un système de cercles concentriques (diagramme Debye-Scherrer). La valeur de d est déterminée d'après l'angle formé entre la génératrice du cône et son axe (d'après le rapport du diamètre du cercle sur le diagramme Debye-Scherrer à sa distance au cristal).

En plus des méthodes d'analyse radiocristallographique on utilise largement des méthodes basées sur l'utilisation des propriétés ondulatoires des particules microscopiques. La *diffraction des électrons lents* (DEL) par les cristaux a été découverte dès les années 20 de notre siècle par Davisson et Germer qui ont obtenu des maximums discrets d'intensité d'un flux d'électrons réfléchis, correspondant à la réalisation de la condition de Wulff-Bragg dans laquelle en tant que longueur d'onde on doit introduire la longueur d'onde de de Broglie $\lambda_e = h/m_e v$. La profondeur de pénétration des électrons lents dans les cristaux étant de l'ordre de grandeur de quelques couches atomiques, ces électrons sont utilisés pour l'étude des propriétés superficielles des cristaux et des minces couches métalliques. L'énergie E_p des électrons déterminée à partir de la condition que la longueur d'onde de de Broglie $\lambda_e = h/m_e v = h/\sqrt{2m_e E_p}$ soit de l'ordre de grandeur des distances interatomiques, doit être égale à plusieurs centaines d'électrons-volts ($\lambda_e = 0{,}1$ nm pour $E_p \approx 150$ eV). Pour déterminer la structure cristal, line des régions superficielles des cristaux et des couches épitaxiques-on a également recours à la *diffraction des électrons rapides* (DER) ($E_p = 10$ à 30 keV) tombant sur l'échantillon sous un angle « glissant ».

Pour l'analyse d'un réseau cristallin, surtout dans le cas où il est constitué d'atomes légers, on peut également employer des flux de *neutrons lents* ($\lambda_n = h/m_n v = 0{,}1$ nm pour $E_p \approx 0{,}08$ eV) capables de fournir des renseignements sur les vibrations thermiques du réseau dont l'énergie est voisine de celle des neutrons.

Cristaux liquides. — On donne le nom de cristaux liquides à des liquides qui se caractérisent par un certain ordre dans l'arrangement des molécules, ce qui leur confère certains indices propres aux substances cristallines, en particulier, l'anisotropie des propriétés mécaniques, électriques, magnétiques et optiques. Dans un tel état intermédiaire entre solide cristallin et liquide amorphe peuvent se trouver, à des températures déterminées, certaines substances organiques.

La structure moléculaire des cristaux liquides montre un ordre à grande distance seulement le long de l'un des axes de coordonnées. C'est pourquoi les cristaux liquides sont encore appelés les mésophases, c'est-à-dire des phases intermédiaires entre solide cristallisé

et liquide amorphe. La constitution des molécules de cristaux liquides se caractérise par une forme allongée: en cigare, plane ou en plaquette. Les molécules allongées possèdent généralement des moments dipolaires dont l'interaction introduit un certain ordre dans la disposition mutuelle des molécules.

Suivant le procédé d'obtention, on distingue les cristaux liquides *thermotropes* (obtenus par chauffage d'un solide cristallin) et les cristaux liquides *lyotropes* (obtenus par dissolution de cristaux).

Il existe deux structures principales des cristaux liquides: *smectique* et *nématique*. Dans les smectiques, les molécules sont empilées en couches dont les axes sont orientés soit perpendiculairement, soit sous un angle inférieur à 90° par rapport à la surface de la couche (fig. 7.5, *a*). Les angles d'orientation sont les mêmes pour toutes les molécules d'une couche mais peuvent légèrement varier d'une couche à l'autre. A la différence du solide cristallisé, les molécules des couches voisines d'un smectique ne se situent pas nécessairement l'une en face de l'autre parce que les forces de liaison entre les couches sont nettement plus faibles que les forces qui orientent les molécules à l'intérieur des couches et peuvent donc être surmontées par l'agitation thermique des molécules. Les couches peuvent glisser l'une par rapport à l'autre, ce qui leur confère une grande mobilité dans le sens du plan de la couche. Comme exemple de smectiques on peut citer les couches superficielles d'une solution de savon.

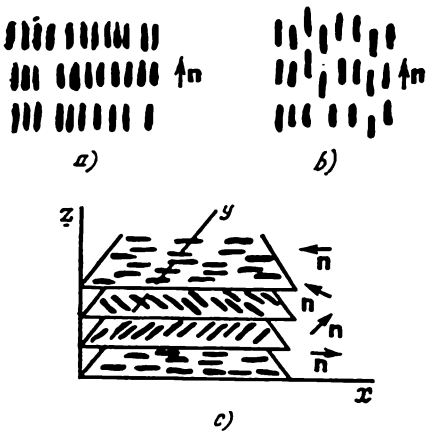


Fig. 7.5

Dans les nématiques, la structure moléculaire est moins ordonnée. Dans les limites de chaque volume microscopique, les axes de toutes les molécules sont parallèles l'un à l'autre, mais les molécules ne sont pas empilées en couches et, à ce qu'il paraît, une même orientation des molécules ne se conserve pas le long de tout le volume de la substance (fig. 7.5, *b*). Les molécules sont réunies en groupes (comme dans une gerbe ou un essaim), l'orientation des axes des molécules étant la même à l'intérieur d'un groupe donné mais différente pour des groupes voisins. Chaque groupe contient 10^4 à 10^6 molécules. Signalons que certains chercheurs mettent en doute l'existence de groupes à différente orientation des molécules.

La structure nématique comporte une variété appelée *structure cholestérique* qui se caractérise par une orientation parallèle des molécules dans chaque couche, cette orientation variant d'une couche à l'autre d'environ 15 mn d'angle (fig. 7.5, *c*). Les axes des

molécules sont parallèles à la couche qui ne possède de ce fait qu'une faible épaisseur.

La direction des axes des molécules dans chaque couche peut être caractérisée par un vecteur de longueur unité (directeur) **n**. Dans les cholestériques, la position du directeur dans les divers plans perpendiculaires à l'axe z se détermine par ses composantes

$$\left.\begin{aligned} n_x &= \cos(qz+\varphi), \\ n_y &= \sin(qz+\varphi), \\ n_z &= 0, \end{aligned}\right\} \qquad (7.9)$$

c'est-à-dire que lorsqu'on passe d'un plan à un autre, l'extrémité du vecteur **n** décrit une spirale.

Les directions des vecteurs **n** et —**n** étant équivalentes, la période spatiale L de la structure est égale à la moitié du pas de la spirale, c'est-à-dire que $L = \pi/q$. La valeur de L, de l'ordre de 300 nm, est comparable à la longueur d'onde de la lumière visible, on peut donc observer les réflexions de Bragg sur les cholestériques.

La période spatiale L est fonction de la température (pour la plupart des substances $dL\,(T)/dT < 0$), des intensités des champs électrique et magnétique, de la concentration et impuretés et d'autres facteurs. Une variation même peu importante de L entraîne une variation des conditions de réflexion et donc un changement de la couleur de la substance.

La viscosité des cristaux liquides varie entre la viscosité de la colle et celle du verre. Par exemple, la viscosité des nématiques ($\sim$0,1 Pl) est d'un ordre de grandeur supérieure à celle de l'eau à la température ordinaire ($\sim 10^{-2}$ Pl). Les cristaux liquides se transforment en liquides isotropes aux températures élevées et en solides cristallisés aux basses températures.

Les cristaux liquides présentent en règle générale la conductibilité ionique. La conductivité des substances pures est de l'ordre de 10^{-8} à 10^{-10} S/m, mais elle peut être élevée par introduction d'impuretés organiques appropriées.

L'anisotropie des propriétés des cristaux liquides fournit une base pour la réalisation des appareils de type nouveau et présente un intérêt particulier. Ces propriétés anisotropes sont les suivantes:

le changement du plan de polarisation de la lumière passant à travers les cholestériques (l'angle de rotation du plan par unité de longueur est incomparablement plus grand que pour les cristaux solides: de l'ordre de 10^7 à 10^8 degrés/m devant $2{,}4\cdot 10^4$ degrés/m pour le quartz, de plus, il dépend fortement de la valeur de L);

la biréfringence, c'est-à-dire le dédoublement par la surface d'un cristal liquide de la lumière blanche en deux composantes polarisées, perpendiculaires entre elles, ce qui produit une irisation fortement variant avec l'angle d'incidence de la lumière et la température;

une variation notable des propriétés optiques (transparence à la lumière, couleur, etc.) sous l'action d'agents extérieurs (température, champs électrique et magnétique, rayonnements, contraintes mécaniques, réactions chimiques) qui influent sur les forces d'interaction entre les molécules et sur l'orientation de la structure ordonnée.

Un champ électrique extérieur interagit non avec les moments dipolaires des molécules distinctes, comme dans un liquide, mais avec des assemblées orientées comprenant des milliers de molécules, si bien que l'énergie d'interaction est grande, supérieure à l'énergie de l'agitation thermique. De ce fait, des champs électriques même de faible intensité font varier de façon appréciable l'orientation des molécules et donc les propriétés optiques de la substance.

Soumises à un champ magnétique, les molécules de cristaux liquides s'orientent, en règle générale, parallèlement aux lignes de force de ce champ. Dès l'instant d'application d'un champ électrique ou magnétique le changement de structure se produit pendant un temps de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-1} s, alors que le retour à la structure initiale après la suppression du champ se fait au cours d'un temps de l'ordre de 10^{-1} s (temps de relaxation). Un rôle important revient dans ce cas à la surface de l'électrode sur laquelle est déposée une couche de cristal liquide et qui favorise le rétablissement de la structure initiale des molécules.

En même temps on a pu constater que certains cristaux liquides se caractérisent par un effet mémoire lorsque, par exemple, une mince couche de cristal liquide, devenue opaque sous l'action d'un champ électrique, conserve son opacité pendant longtemps (jusqu'à plusieurs jours) après la suppression du champ. L'état initial peut être rétabli au besoin si l'on soumet la couche à un champ électrique variable à une fréquence supérieure à une certaine valeur critique (quelques centaines de hertz).

Dans un cristal liquide peuvent être introduits des colorants; dans ce cas, en changeant leur orientation, les molécules de cristal liquide modifient également l'orientation des molécules du colorant introduit, ce qui a pour effet un changement de la couleur de toute la substance.

Les propriétés que nous venons d'énumérer permettent d'utiliser les cristaux liquides dans les systèmes d'affichage alphanumérique en couleur caractérisés par une faible consommation d'énergie, un haut pouvoir de résolution, une haute rapidité de fonctionnement et un faible encombrement, ainsi que pour la mesure des températures à 0,01 K près d'après la couleur de la couche de cristal liquide déposée sur le corps à étudier, pour la détermination des concentrations infimes de vapeurs des éléments étrangers, comme capteurs extensométriques, comme convertisseurs de rayonnement infrarouge en rayonnement visible, comme polaroïdes, etc.

L'élément le plus simple réalisé à base d'un cristal liquide est une cellule de type « sandwich » constituée par deux plaques de

verre placées l'une au-dessus de l'autre avec un espacement de 5 à 200 μm et recouvertes d'une couche d'oxyde conductrice de l'électricité (SnO_2 par exemple). Une tension électrique appliquée entre les couches permet de faire varier la transparence et la couleur du cristal liquide qui remplit l'espace entre les plaques.

Il semble également que dans l'avenir immédiat les cristaux liquides peuvent être utilisés avec succès pour l'observation de la répartition des champs UHF, pour l'obtention des thermogrammes en couleur sur la surface des appareils et des circuits intégrés, pour le diagnostic de maladies caractérisées par l'élévation de la température et dans certains autres domaines.

§ 7.2. Types de liaisons dans les cristaux

Energie des forces de liaison. — Les propriétés des solides dépendent en grande part du caractère des forces de liaison ou de cohésion des particules qui constituent le réseau cristallin. Suivant la nature de ces forces on distingue des cristaux *moléculaires*, *ioniques*, *atomiques* et *métalliques*.

Une évaluation quantitative des forces de liaison conduit à la notion d'énergie de liaison E_l du cristal par laquelle on entend la différence, rapportée à 1 mole de substance, entre l'énergie totale du cristal à $T = 0$ K et l'énergie de ses particules constituantes séparées par une distance infiniment grande. L'énergie de liaison E_l est négative mais dans les tables on indique en général sa valeur absolue.

Les particules constituantes du cristal sont soumises à la fois aux forces d'attraction et aux forces de répulsion et l'état d'équilibre se caractérise par l'égalité de ces forces. Dans le cas général l'énergie d'interaction de deux particules d'un corps se décrit par la formule

$$U = -\frac{A}{r^n} + Be^{-r/\rho}, \qquad (7.10)$$

où A, B, n et ρ sont des constantes ; r est la distance entre les particules.

La valeur de ρ est beaucoup plus petite que la distance r_0 entre les particules à l'état d'équilibre. Le premier terme au second membre de l'égalité (7.10) traduit l'énergie des forces d'attraction et le deuxième, celle des forces de répulsion. Il est évident qu'à l'état d'équilibre la valeur de l'énergie U est minimale, c'est-à-dire que $\left.\frac{dU}{dr}\right|_{r=r_0} = 0$. La courbe de $U(r)$ représentée sur la fig. 7.6 montre que pour $r = r_0$ l'énergie est minimale et que tout écart à l'état d'équilibre provoque une augmentation soit des forces d'attraction,

soit des forces de répulsion, ce qui fait revenir les particules à l'état d'équilibre caractérisé par leur distance r_0.

Les forces provoquant la répulsion des particules apparaissent lorsque les distances entre les particules sont faibles. Elles sont dues premièrement à la répulsion des noyaux portant des charges de même nom et deuxièmement au recouvrement des couches électroniques internes des atomes ou des ions au cours de leur rapprochement. Dans ces conditions, plusieurs électrons peuvent se trouver dans des états quantiques identiques et devront donc, en vertu du principe d'exclusion de Pauli, passer à des niveaux d'énergie plus hauts, c'est-à-dire que le rapprochement des atomes ou des ions n'est pas avantageux au point de vue énergétique, ce qui est équivalent à l'apparition de forces de répulsion.

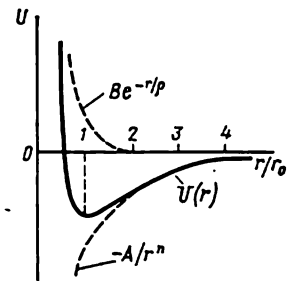


Fig. 7.6

La nature des forces d'attraction étant différente pour les différents types de liaisons, nous allons l'étudier avec plus de détails.

Cristaux moléculaires. — Les cristaux moléculaires contiennent aux nœuds du réseau des molécules maintenues par les *forces de Van der Waals*. L'énergie des forces d'attraction est proportionnelle à $-1/r^n$ où $n = 6$.

Si les molécules sont polarisées, elles sont soumises à des forces analogues aux forces d'attraction qui s'exercent entre deux dipôles électriques (forces d'*interaction d'orientation*). Dans le cas où les molécules ne sont polarisées qu'en partie, les molécules polaires induisent un moment électrique dans les molécules non polaires, ce qui conduit à leur attraction mutuelle (forces d'*interaction de polarisation* ou d'*induction*). Enfin, même les molécules non polaires peuvent s'attirer par suite de l'interaction des moments dipolaires instantanés produits par des électrons qui tournent en synchronisme autour des noyaux positifs (*interaction de dispersion*).

Les cristaux moléculaires se caractérisent par de basses températures de fusion et d'ébullition, une forte compressibilité, une faible conductibilité électrique ; ils sont transparents au rayonnement électromagnétique jusqu'à dans l'ultraviolet lointain. Dans la catégorie de cristaux moléculaires entrent des substances telles que H_2, N_2, Cl_2, H_2O, CO_2, les cristaux organiques, les gaz inertes à l'état solide, etc.

Cristaux ioniques. — Dans les cristaux ioniques les forces d'attraction sont des forces d'interaction coulombiennes qui s'exercent entre les ions de signes opposés situés aux nœuds du réseau. L'énergie d'attraction est donc inversement proportionnelle à la distance entre les ions [$n = 1$ dans la formule (7.10)]. Pour les molécules NaCl, $\rho = 3{,}45 \cdot 10^{-2}$ nm et $r_0 = 0{,}282$ nm.

L'énergie d'interaction de deux ions de signes opposés s'exprime par

$$U = -\frac{\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} + Be^{-r/\rho}, \tag{7.11}$$

où α est un coefficient qui tient compte de l'influence des ions du réseau sur l'énergie de l'attraction coulombienne d'une paire d'ions (ce coefficient appelé constante de Madelung est égal à 1,748 pour NaCl, à 1,638 pour ZnS, à 1,763 pour CsCl, etc.).

A l'état d'équilibre ($r = r_0$) on a

$$\left.\frac{dU}{dr}\right|_{r=r_0} = \frac{\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_0^2} - \frac{B}{\rho} e^{-r_0/\rho} = 0. \tag{7.12}$$

D'où

$$B = \frac{\alpha e^2 \rho}{4\pi\varepsilon_0 r_0^2} e^{r_0/\rho} \tag{7.13}$$

et l'expression (7.11) prend la forme

$$U = -\frac{\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\left(1 - \frac{r\rho}{r_0^2} e^{\frac{r_0 - r}{\rho}}\right). \tag{7.14}$$

A l'état d'équilibre ($r = r_0$)

$$U = -\frac{\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_0}\left(1 - \frac{\rho}{r_0}\right). \tag{7.15}$$

Comme $\rho/r_0 \ll 1$, l'énergie de liaison dans les cristaux ioniques se détermine, comme le montre la formule (7.15), essentiellement par les forces d'interaction coulombienne.

Les cristaux ioniques sont, en règle générale, des diélectriques inorganiques dont la conductivité est 10^{20} fois plus petite que celle des métaux. A la différence des métaux, la conductivité des cristaux ioniques augmente avec la température parce qu'elle est liée à la diffusion des ions le long du réseau (conductibilité ionique). Les cristaux ioniques absorbent bien le rayonnement électromagnétique dans le domaine de l'infrarouge. Comme exemples de cristaux à liaisons ioniques on peut citer KCl, AgBr, LiF et autres.

Cristaux atomiques. — La cohésion des cristaux atomiques est assurée par la liaison covalente (on l'appelle encore liaison de covalence, liaison homopolaire ou liaison d'échange) entre les atomes du réseau. Elle résulte de l'interpénétration des couches électroniques extérieures des atomes voisins qui conduit à une brusque augmentation de la probabilité de passage, par effet tunnel, des électrons de valence d'un atome à un autre. Pour des distances internucléaires inférieures à 0,2 nm, la fréquence d'échange des électrons de valence est si élevée qu'on peut dire qu'il y a un système de deux noyaux ayant leurs électrons mis en commun, c'est-à-dire appartenant aux deux noyaux à la fois. Un tel système peut être plus stable que deux atomes isolés l'un de l'autre. Comme il a été montré au § 5.4 sur l'exemple de molécule d'hydrogène, l'énergie d'un système à élec-

trons mis en commun peut être, dans des conditions déterminées, inférieure à l'énergie des atomes isolés, c'est-à-dire que le rapprochement des atomes est avantageux au point de vue énergétique.

La mise en commun des électrons provoque une variation notable de la symétrie de répartition de la densité des « nuages électroniques » autour des noyaux atomiques : la densité des électrons le long des lignes joignant les atomes voisins excède la densité moyenne. Tout se passe comme si le « nuage électronique » était entraîné dans l'espace entre les noyaux et assurait par son champ leur attraction (v. fig. 5.6, *a*).

La variation des forces d'attraction en fonction des distances interatomiques ne s'exprime pas par une relation simple, on peut signaler seulement que ces forces décroissent rapidement avec la distance. La liaison covalente prend naissance en cas de l'interpénétration des couches électroniques, c'est-à-dire pour de petites distances interatomiques. Pour des distances plus grandes ce sont les forces de Van der Waals qui s'exercent entre les atomes.

Les traits essentiels des liaisons covalentes sont la saturation (le nombre de liaisons étant déterminé par le nombre d'électrons de valence) et la directivité (le « nuage électronique » est attiré dans l'espace internucléaire). La liaison covalente est inhérente principalement aux éléments des groupes moyens du Tableau périodique tels que C, Ge, Si, ainsi qu'à la plupart des composés organiques, aux halogènes, etc. Les cristaux atomiques se caractérisent par une grande solidité, une faible compressibilité, une température de fusion élevée, une faible conductibilité électrique aux basses températures (en l'absence d'impuretés) qui croît de façon notable avec la température. Leurs propriétés optiques sont voisines de celles des cristaux ioniques.

Cristaux métalliques. — Les cristaux métalliques se forment essentiellement à partir des atomes des éléments des premiers groupes du Tableau périodique de Mendéléev. Les atomes de métaux se disposent dans le réseau cristallin si près l'un de l'autre que les fonctions d'onde des électrons de valence se recouvrent et les électrons de valence ont la possibilité de s'échapper des atomes et donc de se déplacer librement à l'intérieur du cristal en formant un gaz électronique. Ce processus est lié à une réduction des barrières de potentiel sur les frontières de chaque atome grâce à l'influence des autres atomes, si bien que les niveaux d'énergie des électrons de valence deviennent plus hauts que les barrières de potentiel. Dans ces conditions, l'arrachement des électrons de valence des atomes n'exige aucune dépense d'énergie et les atomes se transforment en ions sans aucune action extérieure et à toute température. Les électrons de valence échappés appartiennent au cristal tout entier, ils sont mis en commun et se comportent comme un gaz obéissant à la statistique de Fermi.

Le nuage de gaz électronique chargé négativement, qui remplit les interstices du réseau, produit des forces d'attraction entre les

ions positifs du réseau. L'énergie des forces d'attraction est inversement proportionnelle à l'espacement des ions. La position stable des ions se détermine par l'équilibre des forces de leur répulsion électrostatique et des forces d'attraction produites par le « nuage électronique ».

Les cristaux métalliques se caractérisent par une bonne conductibilité électrique et thermique, un haut pouvoir réflecteur du rayonnement dans les domaines infrarouge et visible du spectre et la transparence à l'ultraviolet.

Les différents types de liaisons diffèrent notablement l'un de l'autre par la valeur de l'énergie E_l. La liaison la plus faible est celle de Van der Waals ($E_l \approx 10^3$ J/mole) et bien qu'elle s'exerce dans les cristaux de toutes les classes, on la néglige en présence d'autres types de liaisons. Les énergies des trois autres types de liaisons sont d'un même ordre de grandeur ($E_l \approx 10^5$ J/mole), mais l'énergie de liaison E_l des cristaux ioniques peut prendre des valeurs plus élevées atteignant 10^7 J/mole.

Il n'y a pas de frontière bien précise entre les cristaux covalents et les cristaux ioniques ou entre les cristaux covalents et les cristaux métalliques. En règle générale, le cristal se caractérise par plusieurs types de liaisons à la fois, sa classe étant déterminée par celle des liaisons qui joue un rôle prépondérant.

§ 7.3. Imperfections de la structure cristalline

Dans des corps cristallins réels, l'arrangement des atomes, molécules ou ions n'est pas parfaitement régulier. On y observe toujours des écarts à la périodicité rigoureuse du réseau, c'est-à-dire des défauts de structure parmi lesquels on peut distinguer, suivant leur géométrie, les défauts ponctuels, les défauts unidimensionnels (linéaires), les défauts bidimensionnels (superficiels) et les défauts tridimensionnels (volumiques).

Défauts ponctuels. — Les défauts ponctuels se caractérisent par une très faible étendue (de l'ordre de quelques diamètres atomiques) dans toutes les directions. Ils sont représentés par des « *places vacantes* » ou lacunes (absence des atomes dans certains nœuds du réseau) et des *atomes en position interstitielle* (fig. 7.7, *a* et *b*).

Sous des actions extérieures, par exemple en cas de l'intensification des agitations thermiques des atomes avec l'augmentation de la température du cristal ou en cas d'irradiation du corps par un flux de particules, un atome du réseau peut quitter son nœud et prendre une position interstitielle dans une autre partie du cristal (*atome interstitiel*) ou être rejeté à la surface. Un atome interstitiel et la vacance qu'il laisse sont des défauts mobiles qui peuvent se déplacer à l'intérieur du cristal. Aussi, une place vacante peut être occupée par l'atome du nœud voisin qui laisse à son tour une vacance. Quand il y a un atome en position interstitielle et une vacance, on a

affaire à un *défaut* dit *de Frenkel* (fig. 7.7, *a*). Pour le déplacement d'un atome et la formation d'une vacance il faut dépenser une énergie de l'ordre de 1 à 2 eV et pour l'incorporation d'un atome en position interstitielle, une énergie de l'ordre de 1 à 5 eV. Le réseau cristallin se trouve déformé autour des atomes interstitiels, ce qui peut se produire seulement dans des structures peu solides alors que dans certains métaux (par exemple Cu, Zn) la formation de tels défauts est

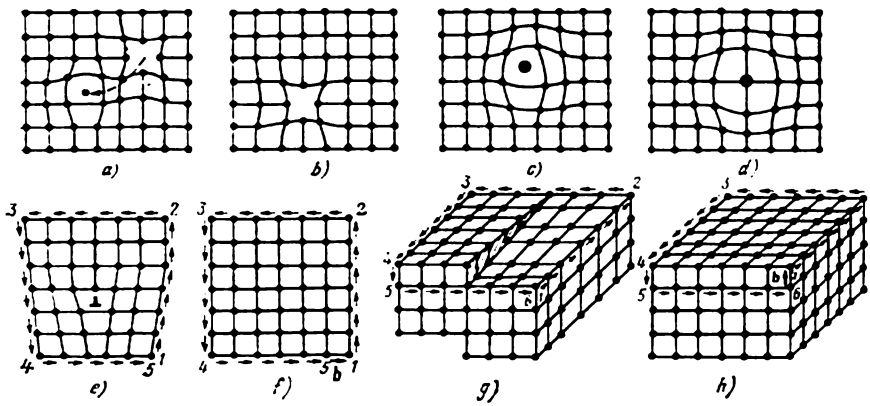


Fig. 7.7

peu probable. Les défauts de Frenkel se rencontren souvent dans des cristaux ioniques dont les dimensions des ions de tsignes opposés sont nettement différentes.

L'apparition d'une lacune n'est pas nécessairement liée au déplacement d'un atome du nœud dans la position interstitielle. Une lacune peut se former également en cas d'évaporation ou de dégagement partiel d'un atome de surface et pénétrer ensuite progressivement à l'intérieur du corps (fig. 7.7, *b*). Dans ce cas, aucun atome interstitiel ne correspond à la lacune et on a affaire à un *défaut* dit *de Schottky*. Les défauts de Schottky s'observent généralement dans des cristaux à forte densité atomique dans lesquels l'inclusion des atomes dans la position interstitielle n'est pas énergétiquement avantageuse. Si leur concentration est suffisamment élevée, les vacances peuvent se réunir pour produire des pores, étant donné que l'énergie de formation des vacances couplées est inférieure à celle de formation des vacances isolées.

Les atomes interstitiels peuvent apparaître par suite des impuretés (fig. 7.7, *c*). Dans ce cas l'énergie dépensée pour le placement de petits atomes (H, C, O, N) en position interstitielle est relativement petite parce que la déformation du réseau n'est pas grande si bien que les métaux absorbent de telles impuretés en grande quantité. Les atomes d'impureté peuvent également occuper les places vacan-

tes et se placer dans les nœuds du réseau (*atomes substitutionnels*, fig. 7.7, *d*).

Les évaluations statistiques de la probabilité de formation des défauts de Frenkel et de Schottky donnent les expressions suivantes pour les concentrations de défauts dans le cristal :

$$N_F = A_F \sqrt{N_0 N_0'} \left(\frac{\nu}{\nu'}\right)^{3Z} \exp\left(-\frac{\Delta U_F}{2kT}\right),$$
$$N_S = A_S N_0 \left(\frac{\nu}{\nu'}\right)^{3Z} \exp\left(-\frac{\Delta U_S}{kT}\right), \qquad (7.16)$$

où N_F et N_S sont les concentrations de défauts de Frenkel et de Schottky respectivement ; A_F et A_S, des coefficients (compris entre 10 et 100) ; N_0 est la concentration d'atomes dans le réseau ; N_0', la concentration d'interstices ; Z, le nombre de coordination ; ν' et ν sont les fréquences de vibrations des atomes dans la région d'un défaut et en l'absence de défaut respectivement ; ΔU_F et ΔU_S, les énergies dépensées pour la formation d'un défaut de Frenkel et d'un défaut de Schottky respectivement (énergie de formation de défaut).

Ces formules montrent que lorsque la température augmente et donc les vibrations des atomes autour des points d'équilibre deviennent plus intenses, le nombre de défauts par unité de volume accuse une croissance rapide. La concentration courante des vacances dans les cristaux est de l'ordre de 10^{21} à 10^{25} m^{-3}, alors que la densité d'atomes interstitiels est d'un ou de deux ordres de grandeur plus petite. Lorsque la température s'élève, le nombre de vacances croît brusquement et à la température de fusion on compte une vacance par 10^3 à 10^2 atomes de substance. Dans les cristaux ioniques, le nombre de vacances d'ions positifs et d'ions négatifs doit être le même pour que la condition de neutralité électrique soit satisfaite.

La concentration d'atomes d'impureté varie dans de très larges limites. Dans un germanium pur, elle est d'environ 10^{18} m^{-3}, dans un germanium dopé (enrichi en impuretés), elle est comprise entre 10^{20} et 10^{24} m^{-3} et dans certains dispositifs à semi-conducteurs et appareils de l'électronique quantique, la concentration en impuretés est portée à des valeurs correspondant à la solubilité de l'impureté dans le semi-conducteur ($\sim 10^{27}$ m^{-3}).

La concentration de défauts ponctuels peut également être augmentée par trempe (refroidissement très rapide du corps), par déformation mécanique du réseau (forgeage, laminage), par bombardement corpusculaire de haute énergie.

Défauts linéaires. — Les défauts linéaires sont représentés par des *dislocations* qui consistent en des raccordements imparfaits entre régions parfaitement périodiques mais présentant un léger décalage des plans atomiques dans le réseau. Ils concernent un grand nombre d'atomes.

Les formes des dislocations peuvent être différentes mais on convient généralement de les considérer comme une superposition de deux types limites : de dislocation linéaire (*dislocation coin*) et de

dislocation en forme de spirale (*dislocation vis*). La dislocation coin (fig. 7.7, *e*) est liée à l'apparition d'un plan atomique en excès (« extraplan ») qui s'interrompt dans la masse du cristal et à la distorsion du réseau principalement le long de la ligne de rupture de ce plan (ligne de dislocation). Les régions autour d'une ligne de dislocation, où les perturbations du réseau sont les plus fortes, s'appellent noyau de dislocation et l'espace éloigné du noyau, où les distorsions sont pratiquement nulles, est dit région élastique (ou parfaite). Dans le cas d'une dislocation vis (fig. 7.7, *g*) les plans atomiques présentent un décalage de torsion et se disposent en hélicoïde (escalier tournant).

Les dislocations existent généralement sous forme de lignes fermées ou se terminent à la surface du cristal, mais ne sont pas interrompues en profondeur du réseau. Tout comme les vacances et les atomes interstitiels, les dislocations peuvent se déplacer le long du cristal (en fixant des atomes du réseau sur la surface du plan en excès ou en cédant des atomes aux régions de vacances).

Pour la description des dislocations on se sert généralement d'un *vecteur* **b** dit *de Burgers* qui définit la valeur et la direction du décalage des plans atomiques. Pour trouver ce vecteur, on trace dans la région autour d'une dislocation un circuit fermé de forme arbitraire (*circuit de Burgers*), en passant successivement d'un atome à un autre (fig. 7.7, *e* à *h*). Puis, on trace un circuit dans la région non perturbée du cristal ; le vecteur nécessaire à la fermeture de ce circuit est celui de Burgers. Le vecteur de Burgers est constant le long de toute la ligne de dislocation et indépendant de la forme du circuit de Burgers. Il est parallèle à une ligne de dislocation vis et perpendiculaire à une ligne de dislocation coin, son module étant un multiple de la constante du réseau. En un point de concours de plusieurs lignes de dislocations la somme géométrique de leurs vecteurs de Burgers doit être nulle.

Les dislocations ont une très grande influence sur la résistance mécanique des solides. Dans des cristaux réels, les forces capables de provoquer une déformation du réseau sont beaucoup plus petites que les forces calculées pour un cristal parfait. En effet, dans la région perturbée, les atomes sont déjà décalés par rapport à leur position dans le réseau parfait, de sorte que leur décalage ultérieur peut être provoqué par des forces plus faibles. Pour le durcissement du cristal il convient de limiter la mobilité des dislocations. On y arrive par dopage (les impuretés entravent le mouvement des dislocations), par trempe (la structure à grains fins et les joints de grains rendent plus difficile le déplacement des dislocations) ou par écrouissage, c'est-à-dire par travail à froid (il en résulte une augmentation du nombre de dislocations qui s'enchevêtrent et leur mobilité diminue).

La densité de dislocations par unité de surface des cristaux préparés dans des conditions hautement stables est de l'ordre de 10^6 à 10^{10} m^{-2}. Après la déformation des cristaux elle atteint une valeur de 10^{15} à 10^{16} m^{-2}. L'espacement moyen des dislocations dans les cristaux est de l'ordre de 10^4 distances interatomiques.

Pour l'observation des dislocations on utilise, en plus de la diffraction des électrons et des rayons X, les méthodes d'attaque chimique et de décoration. Dans la première méthode, le cristal à étudier est soumis à une attaque chimique, ce qui permet d'observer sous le microscope les intersections des lignes de dislocation avec la surface du cristal car le long de ces intersections la liaison entre les atomes est plus faible et la destruction du matériau est plus rapide. Dans la seconde méthode, on introduit dans le cristal des impuretés qui y diffusent et se concentrent dans la région des dislocations, ce qui permet de les observer au microscope.

Défauts bidimensionnels et tridimensionnels. — Les défauts bidimensionnels sont représentés par la surface du cristal, les limites (joints) de grains, etc. La surface du cristal limite le réseau d'un seul côté, de sorte que les atomes de surface ne sont plus entourés de tous les côtés par d'autres atomes comme dans la masse du cristal. La symétrie des liaisons est troublée et donc le comportement des atomes n'est plus le même. Des défauts analogues apparaissent sur les surfaces séparant l'un de l'autre les petits monocristaux qui constituent des corps polycristallins parce que les plans atomiques sont orientés dans des directions différentes.

Dans la catégorie de défauts tridimensionnels on range des creux, des fissures, des pores, des inclusions d'impuretés insolubles. Dans le cas général, les vibrations des atomes du réseau sous l'influence de l'agitation thermique, au cours desquelles les atomes s'écartent de leur position d'équilibre, doivent être considérées elles aussi comme une imperfection.

Les défauts de structure ont une grande influence sur les propriétés mécaniques, thermiques, électriques, magnétiques et optiques des solides. Ils déterminent en particulier le type de porteurs de charge dans le cristal.

§ 7.4. Vibrations du réseau cristallin

Vibrations normales. — Du fait que les forces de liaisons interatomiques sont limitées, les atomes peuvent s'écarter de la position d'équilibre dans les nœuds du réseau cristallin et effectuer des mouvements oscillatoires. Dans la position d'équilibre, l'énergie d'un atome dans le réseau est minimale (v. fig. 7.6), de sorte que tout écart de l'atome par rapport au nœud fait varier la distance interatomique, ce qui conduit à la prédominance des forces de répulsion ou des forces d'attraction (suivant le sens du décalage) et comme conséquence à une augmentation de l'énergie de l'atome. L'atome tendra à revenir à la position d'équilibre parce qu'il sera soumis à une force opposée à l'écart. C'est ce qui est à l'origine des phénomènes oscillatoires dans le réseau.

Un atome peut être représenté conventionnellement comme étant lié par des forces élastiques à tous les atomes voisins les plus proches du réseau (les interactions à grande distance peuvent être négligées).

Les atomes voisins effectuent à leur tour des mouvements vibratoires, ce qui donne en somme un système compliqué de N atomes oscillants dont chacun a trois degrés de liberté de vibration si bien qu'un réseau contenant N atomes possède $3N$ degrés de liberté. Les phénomènes oscillatoires se déroulant dans un cristal peuvent être représentés sous forme de mouvement de $3N$ ondes à différentes fréquences (*oscillations normales*) dont chacune fait intervenir tous les atomes du réseau. Le mouvement de chaque atome se détermine par une superposition de toutes les $3N$ vibrations normales au point de localisation de l'atome.

Ainsi, son mouvement est une oscillation complexe non harmonique.

Vibrations dans une chaîne unidimensionnelle d'atomes identiques. Les idées principales sur les phénomènes oscillatoires dans le réseau cristallin peuvent s'obtenir à partir des modèles à une dimension — des chaînes linéaires d'atomes — en utilisant les résultats de la physique classique qui coïncident dans ce cas avec les conclusions de la théorie quantique.

La fig. 7.8, *a* représente une chaîne linéaire d'atomes identiques le long de laquelle se propage un phénomène oscillatoire, le déplacement de chaque atome de la position d'équilibre étant supposé beaucoup plus petit que la constante du réseau a (en effet, l'amplitude des vibrations de l'atome est de l'ordre de 0,01 nm, c'est-à-dire n'est que de quelques pour cent de la constante du réseau).

Une onde plane qui se propage le long de la chaîne d'atomes se décrit par l'expression

$$u(x, t) = A \exp[i(\mathrm{k}x - \omega t)], \tag{7.17}$$

et le déplacement par rapport à la position d'équilibre pour le n-ième atome dont $x = na$ peut être cherché sous la forme

$$u_n = A \exp[i(\mathrm{k}na - \omega t)]. \tag{7.18}$$

Alors, l'équation du mouvement du n-ième atome s'écrira

$$F_n = M_a \frac{d^2u_n}{dt^2} = -M_a\omega^2 A \exp[i(\mathrm{k}na - \omega t)] = -M_a\omega^2 u_n, \tag{7.19}$$

où M_a est la masse de l'atome.

Les déplacements étant supposés petits, la force F_n exercée sur le n-ième atome est proportionnelle à la dilatation ou à la contraction de la chaîne:

$$F_n = \gamma(u_{n+1} - u_n) - \gamma(u_n - u_{n-1}) = \gamma(u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n). \tag{7.20}$$

Ici, γ est un coefficient de proportionnalité qui caractérise les propriétés élastiques du réseau (coefficient de force quasi élastique).

Dans le cas général, la force d'interaction de deux atomes voisins du réseau, par exemple du n-ième et du $(n+1)$-ième, a pour valeur

$$F_{n,\,n+1} = \gamma(u_{n+1} - u_n) + \delta(u_{n+1} - u_n)^2 + \ldots, \tag{7.21}$$

mais pour $(u_{n+1} - u_n)/a \ll 1$ on ne conserve que le premier terme du développement. Le deuxième terme traduit la dilatation thermique du réseau que l'on peut négliger en première approximation. De surcroît, comme les forces d'interaction décroissent rapidement avec la distance, nous allons restreindre notre analyse à l'interaction

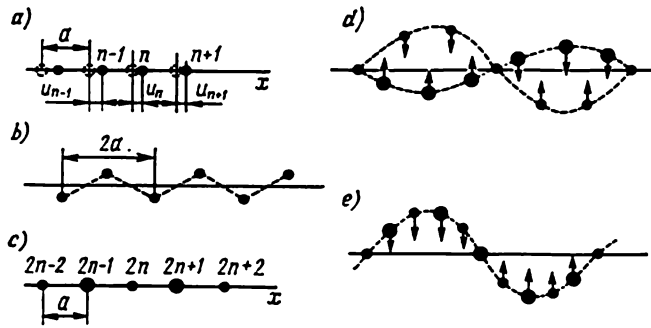


Fig. 7.8

du n-ième atome seulement avec les atomes voisins les plus proches, c'est-à-dire avec les $(n - 1)$ et $(n + 1)$-ièmes atomes, ce qui nous conduira à l'expression (7.20).

Si l'on reporte (7.18) et (7.20) dans (7.19), on obtient la relation entre la fréquence de vibrations ω et le nombre d'ondes k (loi de dispersion d'une onde dans un cristal linéaire):

$$\omega^2 = 4\frac{\gamma}{M_a}\sin^2\frac{ka}{2}. \tag{7.22}$$

On en tire

$$\omega = \pm 2\sqrt{\frac{\gamma}{M_a}}\sin\frac{ka}{2} = 2\omega_0\sin\frac{ka}{2}, \tag{7.23}$$

où $\omega_0 = \sqrt{\gamma/M_a}$.

Le signe « — » dans la formule (7.23) correspond à une onde inverse (régressive) qui se propage dans le sens des x décroissants.

Il ressort de la formule (7.23) et de la courbe de dispersion (fig. 7.9, *a*) que la fréquence maximale des ondes dans un cristal linéaire est égale à $\omega_{max} = 2\sqrt{\gamma/M_a}$ et qu'elle correspond à $k = \pm\pi/a$.

Il est évident que la longueur d'onde des vibrations est dans ce cas minimale: $\lambda_{min} = 2\pi/k = 2a$ (v. fig. 7.8, *b*). Une telle valeur de la longueur d'onde minimale résulte directement de la structure discontinue de la chaîne atomique pour laquelle le concept d'une onde de longueur d'onde inférieure à $2a$, c'est-à-dire associée à moins de trois atomes, n'a pas de sens.

L'introduction des conditions aux limites (limitation de la longueur de la chaîne atomique par les dimensions du cristal) fait que le spectre de fréquences possibles des vibrations devient discret, alors que le caractère de la courbe de dispersion (fig. 7.9, *a*) reste inchangé. Les ondes qui se propagent dans un cristal de dimensions limitées se réfléchissent sur ses surfaces de sorte que finalement le cristal devient le siège d'un système d'ondes stationnaires. La longueur du cristal doit contenir un nombre entier de demi-longueurs d'onde (comme dans une corde à extrémités fixées), c'est pourquoi la plus grande longueur d'onde des oscillations est égale à la double longueur du cristal et la plus courte, à la double distance interatomique.

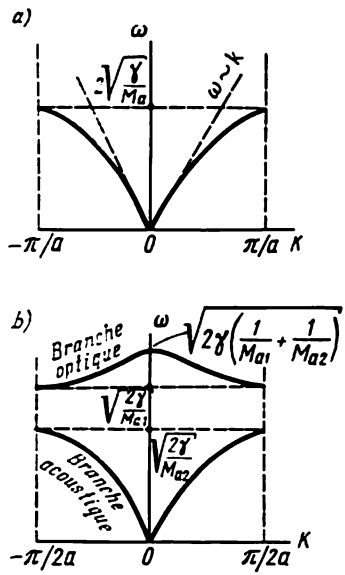


Fig. 7.9

Pour de grandes longueurs d'onde (pour de faibles valeurs de k), sin $ka/2$ figurant dans (7.23) peut être remplacé par $ka/2$. Alors $\omega \sim k$, c'est-à-dire que la dispersion sera nulle et le cristal se comportera comme un milieu élastique continu (droite en traits interrompus de la fig. 7.9, *a*). Pourtant lorsque la valeur de k augmente et la longueur d'onde diminue, la nature discrète du réseau devient de plus en plus prononcée et la fonction ω (k) cesse d'être linéaire, c'est la dispersion qui apparaît.

Le remplacement dans (7.18) de k par $k + \frac{2\pi}{a} n$, où n est un entier, ne fait pas varier la valeur de u_n, c'est-à-dire que les propriétés vibratoires du réseau sont périodiques par rapport à k, avec une période de $2\pi/a$, si bien qu'on peut se borner à examiner un quelconque des intervalles de variation de k, égal à $2\pi/a$. On considère en règle générale la variation de k dans l'intervalle de $-\pi/a$ à π/a (*première zone de Brillouin*).

L'énergie de l'onde se propage à la vitesse de groupe v_{gr} qui est liée au nombre d'ondes par la relation

$$v_{gr} = \frac{\partial\omega}{\partial k} = \omega_0 a \cos\frac{ka}{2}. \qquad (7.24)$$

Cette expression montre que pour $k = \pm\pi/a$, c'est-à-dire sur la frontière de la zone de Brillouin, la vitesse de groupe s'annule et le phénomène oscillatoire se décrit par une onde stationnaire:

$$u_n = A \exp[i(n\pi - \omega t)] = Ae^{-i\omega t} \cos n\pi, \qquad (7.25)$$

qui se forme par suite de réflexion de Bragg sur les atomes du réseau linéaire. En effet, la condition de Wulff-Bragg: $2d \sin \theta = n\lambda$ est satisfaite pour $k = \pm\pi/a$ si l'on pose $\theta = \pi$, $d = a$, $k = 2\pi/\lambda$, $n = \pm 1$.

Dans les cristaux réels, la valeur maximale du nombre d'ondes $k_{max} = \pi/a \approx 10^{10}$ m^{-1} et la fréquence limite $\omega_{max} \approx 10^{13}$ s^{-1} se situe dans l'infrarouge. Ainsi, les ondes sonores ne représentent qu'une petite partie du spectre de vibrations des atomes dans le réseau.

Vibrations dans une chaîne unidimensionnelle d'atomes de nature différente. — Dans le cas où la chaîne comporte des atomes de deux espèces de masses M_{a1} et M_{a2} (v. fig. 7.8, *c*), les équations du mouvement s'écrivent sous la forme

$$\left.\begin{aligned} M_{a1}\frac{d^2u_{2n}}{dt^2} &= \gamma(u_{2n+1}+u_{2n-1}-2u_{2n}),\\ M_{a2}\frac{d^2u_{2n+1}}{dt^2} &= \gamma(u_{2n+2}+u_{2n}-2u_{2n+1}). \end{aligned}\right\} \qquad (7.26)$$

Cherchons leurs solutions sous la forme

$$\left.\begin{aligned} u_{2n} &= A\exp\{i[2nka-\omega t]\},\\ u_{2n+1} &= B\exp\{i[(2n+1)ka-\omega t]\}. \end{aligned}\right\} \qquad (7.27)$$

Si l'on reporte (7.27) dans (7.26), on obtient la condition de solubilité du système de deux équations:

$$(2\gamma - M_{a1}\omega^2)(2\gamma - M_{a2}\omega^2) = 4\gamma^2\cos^2 ka,$$

d'où l'on peut tirer la relation de dispersion

$$\omega_{\pm}^2 = \gamma\left(\frac{1}{M_{a1}}+\frac{1}{M_{a2}}\right) \pm \gamma\sqrt{\left(\frac{1}{M_{a1}}+\frac{1}{M_{a2}}\right)^2 - \frac{4\sin^2 ka}{M_{a1}M_{a2}}}. \qquad (7.28)$$

La solution (7.28) montre que la chaîne composée d'atomes de nature différente peut être le siège de deux types de vibrations de fréquences différentes.

Le signe « + » correspond à la *branche optique* du spectre de vibrations et le signe « — », à la *branche acoustique* (fig. 7.9, *b*). Les vibrations de deux types peuvent être interprétées physiquement en examinant les vibrations transversales dans la chaîne d'atomes (v. fig. 7.8, *d* et *e*). Les vibrations optiques correspondent à des vibrations des atomes effectuées par des atomes d'une espèce en sens inverse des vibrations des atomes de l'autre espèce par rapport à un centre des masses immobile, alors que dans les vibrations acoustiques les atomes voisins se déplacent approximativement en phase les uns avec les autres et le centre des masses vibre aves les atomes. Les vibrations optiques peuvent être excitées par un champ électromagnétique, tandis que les vibrations acoustiques sont liées à des phénomènes thermiques et au passage d'un son.

Vibrations dans un réseau tridimensionnel. — Dans le cas d'un cristal à trois dimensions, les expressions mathématiques deviennent

beaucoup plus compliquées, mais le caractère général de la solution reste inchangé. Dans un réseau tridimensionnel dont chacune des mailles élémentaires contient m atomes on a trois branches acoustiques dans lesquelles les atomes de la maille vibrent simultanément comme un tout et $3m - 3$ branches optiques qui tiennent compte des vibrations mutuelles des atomes dans la maille. Une des branches acoustiques correspond à des vibrations longitudinales et deux autres branches à des vibrations transversales, la vitesse de propagation des ondes transversales (dans un milieu isotrope) étant inférieure à celle des ondes longitudinales.

Le nombre total de vibrations possibles dans le cristal se détermine par le nombre de degrés de liberté des atomes vibrants et est égal à $3N$. Les dimensions du cristal étant finies, le spectre de vibrations possibles est discret et le nombre de vibrations dans les divers intervalles de fréquences est différent et se détermine par la fonction de distribution du nombre de vibrations suivant les fréquences $g(\omega)$. Les calculs montrent que

$$g(\omega) = \frac{3\omega^2 V}{2\pi^2 v_{son}^3}, \tag{7.29}$$

où V est la volume du cristal ; v_{son}, la vitesse du son dans le cristal moyennée sur les directions.

Le nombre total de vibrations étant égal à $3N$, on peut écrire

$$\int_0^{\omega_{max}} g(\omega)\, d\omega = 3N. \tag{7.30}$$

Ici, ω_{max} est la fréquence maximale des vibrations dans le cristal.

Introduisons (7.29) dans (7.30), il vient

$$\omega_{max} = v_{son} \left(\frac{6\pi^2 N}{V}\right)^{1/3} = v_{son} (6\pi^2 N_0)^{1/3}, \tag{7.31}$$

où N_0 est le nombre d'atomes par unité de volume.

Pour l'étude du spectre de vibrations du réseau cristallin, on utilise la diffusion inélastique des neutrons de faibles énergies. En partant de l'impulsion et de l'angle de réflexion des neutrons, on peut déterminer les valeurs de ω et de k pour les ondes acoustiques (thermiques) dans le cristal. De plus, la fréquence et le vecteur d'onde d'une vibration dans le cristal peuvent se déterminer d'après l'intensité et l'angle de diffusion des rayons X dans des régions où la condition de Wulff-Bragg n'est pas satisfaite.

§ 7.5. Propriétés thermiques des solides

Phonons. — Comme nous l'avons vu au § 7.4, dans un cristal il est possible d'assurer des excitations collectives des assemblées d'atomes qui représentent $3N$ vibrations normales différentes obéissant à une répartition déterminée suivant le spectre de fréquences.

Chaque vibration qui se propage dans le cristal possède une énergie et une impulsion, si bien que par analogie avec la quantification des oscillations électromagnétiques on peut introduire la notion de quanta de vibrations thermiques du réseau, les *phonons*. Les phénomènes oscillatoires dans le cristal peuvent être représentés comme un mouvement des phonons dont le nombre dépend de la fréquences des vibrations.

On peut montrer que l'energie d'une vibration normale de fréquence ω dans le cristal est quantifiée et qu'elle suit, par analogie avec l'énergie d'un oscillateur harmonique linéaire en mécanique quantique (v. § 3.10), la loi $\varepsilon_\omega = (n_\omega + 1/2)\hbar\omega$, où $n_\omega = 0, 1, 2, 3, \ldots$; $\hbar\omega$ est le quantum d'énergie des vibrations (phonon). Ainsi, chaque vibration normale contient n_ω phonons d'énergie $\hbar\omega$. La quantité 1/2 tient compte des vibrations dites zéro du réseau, qui s'effectuent à des températures jusqu'à 0 K et que l'on néglige généralement lors de l'étude des propriétés thermiques des cristaux.

Les phonons sont une abstraction utilisée pour la description des phénomènes oscillatoires dans le cristal lorsque des vibrations réelles se présentent sous forme d'un flux de quasi-particules. La vitesse des phonons est égale à la vitesse de propagation de la vibration, leur impulsion est égale à $\hbar\mathbf{k}$, leur durée moyenne de vie est de l'ordre de 10^{-12} s et leur distribution suivant les valeurs possibles des énergies obéit à la statistique de Bose-Einstein.

L'introduction de la notion corpusculaire de « phonon » permet de simplifier l'étude de nombreux phénomènes physiques. La diffusion des électrons par les vibrations thermiques du réseau se décrit par exemple comme des collisions entre les électrons et les phonons. Les lois de conservation de l'énergie et de l'impulsion s'y trouvent observées. L'interaction entre diverses vibrations dans le réseau peut être représentée comme la diffusion des phonons l'un sur l'autre. Une vibration fait varier les propriétés élastiques du milieu par le déplacement des atomes, ce qui influe sur une deuxième vibration. Les calculs montrent que l'interaction entre deux ondes de fréquences ω_1 et ω_2 et de vecteurs d'ondes $\mathbf{k}_1$ et $\mathbf{k}_2$ peut se décrire comme une collision entre deux phonons avec apparition d'un troisième phonon ayant une fréquence ω_3 et une impulsion $\hbar\mathbf{k}_3$ telles que

$$\omega_3 = \omega_1 + \omega_2,$$
$$\mathbf{k}_3 = \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2.$$

Capacité calorifique du réseau cristallin. — Pour déterminer l'énergie totale E des vibrations thermiques d'un cristal il faut multiplier l'énergie d'un phonon par la fonction de distribution de Bose-Einstein $f(E)$ suivant les énergies et par le nombre de vibrations normales $g(\omega)$ dans l'intervalle de fréquence $d\omega$ et intégrer ensuite le produit ainsi obtenu sur toutes les fréquences des vibrations dans

le cristal de 0 à ω_{max} :

$$E = \int_0^{\omega_{max}} \hbar\omega f(E)\, g(\omega)\, d\omega = \int_0^{v_{son}(6\pi^2 N_0)^{1/3}} \hbar\omega \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} \frac{3\omega^2 V}{2\pi^2 v_{son}^3}\, d\omega. \quad (7.32)$$

Le produit $\hbar\omega f(E)$ figurant dans cette intégrale détermine l'énergie moyenne d'une vibration normale de fréquence ω. En notant $x = \frac{\hbar\omega}{kT}$ et $\Theta_D = \frac{\hbar\omega_{max}}{k} = \frac{\hbar v_{son}(6\pi^2 N_0)^{1/3}}{k}$, on trouve l'énergie par unité de volume

$$E_V = \frac{E}{V} = \frac{3k^4T^4}{2\pi^2\hbar^3 v_{son}^3} \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3\, dx}{e^x - 1}. \quad (7.33)$$

Le paramètre Θ_D est appelé *température caractéristique de Debye*.

Le spectre de vibrations étant discret, pour la détermination de E il faut en toute rigueur calculer dans la formule (7.32) au lieu

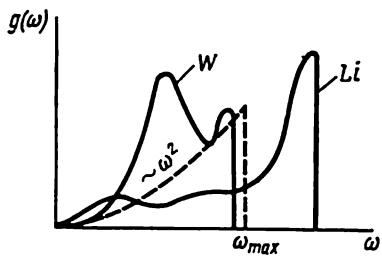


Fig. 7.10

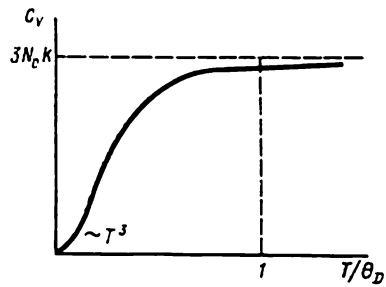


Fig. 7.11

de l'intégrale la somme sur toutes les fréquences. En outre, il convient de tenir compte du fait que les fréquences des vibrations longitudinales et transversales sont différentes. Pourtant, comme l'a montré Debye, un résultat qui s'accorde de manière satisfaisante avec l'expérience s'obtient également dans le cas où le spectre de vibrations est supposé quasi continu et la sommation est remplacée par l'intégration. On peut également considérer qu'en première approximation les fréquences des vibrations longitudinales et transversales sont identiques. Ces deux hypothèses permettent de simplifier fortement l'appareil mathématique de la théorie. Il est vrai que pour des cristaux complexes dans lesquels apparaissent des vibrations optiques, ces hypothèses simplificatrices conduisent à une certaine divergence entre la théorie et l'expérience. Dans des cristaux réels l'allure de la fonction $g(\omega)$ peut différer de l'allure quadratique (fig. 7.10). La valeur de Θ_D est généralement déterminée par expérience de telle sorte que la courbe expérimentale s'accorde le mieux possible avec la courbe théorique.

La capacité calorifique à volume constant c_V s'obtient en dérivant E_V par rapport à T:

$$c_V = \frac{dE_V}{dT} = 9N_0k\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{e^x x^4\,dx}{(e^x-1)^2}. \qquad (7.34)$$

L'intégrale figurant dans cette expression existe toute calculée dans des tables en fonction de T/Θ_D. Cela permet de construire une courbe de variation de c_V en fonction de T/Θ_D (fig. 7.11) qui est en bon accord avec l'expérience.

A basse température ($T \ll \Theta_D$), la borne supérieure de l'intégrale de (7.33) tend vers l'infini si bien qu'en tenant compte de ce que

$$\int_0^\infty \frac{x^3\,dx}{e^x-1} = \frac{\pi^4}{15}, \qquad (7.35)$$

on obtient

$$E_{V(T\ll\Theta_D)} = \frac{3}{5}\pi^4\frac{N_0k}{\Theta_D^3}T^4, \qquad (7.36)$$

$$c_{V(T\ll\Theta_D)} = \frac{dE_{V(T\ll\Theta_D)}}{dT} = \frac{12}{5}\pi^4 N_0k\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \sim T^3. \qquad (7.37)$$

On voit donc que dans le domaine des basses températures la capacité calorifique varie comme le cube de la température (loi de T^3 de Debye). Ceci tient à l'augmentation du nombre de vibrations excitées quand la température s'élève, ainsi qu'à l'augmentation de l'énergie de chaque vibration.

A basse température ce ne sont que des phonons de faibles énergies $\hbar\omega$ qui sont excités, c'est-à-dire des phonons de faibles fréquences. Pourtant à des températures suffisamment élevées, toutes les vibrations seront excitées, de sorte qu'une croissance ultérieure de E_V sera liée à l'augmentation de l'énergie de chaque vibration, ce qui aura pour résultat une croissance plus lente de l'énergie du cristal. En effet, pour $T \gg \Theta_D$, la valeur de x est faible; en développant e^x en série et en ne gardant que les premiers termes $e^x \approx 1 + x$, on obtient

$$c_V = 9N_0k\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{(1+x)x^4}{x^2}\,dx =$$

$$= 9N_0k\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3\left[\frac{1}{3}\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)^3 + \frac{1}{4}\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)^4\right]. \qquad (7.38)$$

Le deuxième terme entre crochets étant beaucoup plus petit que le premier, on peut le négliger et écrire:

$$c_V = 9N_0k\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3\frac{1}{3}\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)^3 = 3N_0k. \qquad (7.39)$$

Dans le domaine des températures beaucoup plus élevées que la température de Debye, la capacité calorifique est indépendante de T et égale à $3N_0k$ (loi de Dulong et Petit). Pour $T = \Theta_D$, la valeur de c_V atteint approximativement 96 % de $3N_0k$.

Pour la plupart des substances les valeurs de la température de Debye sont comprises entre 100 et 400 K. La température Θ_D est une caractéristique importante des solides. Les effets quantiques dans le comportement des atomes vibrants se manifestent le plus fortement pour $T < \Theta_D$.

Capacité calorifique du gaz électronique. — En définissant la capacité calorifique du cristal on n'a pas tenu compte de la capacité calorifique du gaz électronique constitué par des électrons de valence des atomes, obéissant à la statistique de Fermi-Dirac. Les résultats obtenus sont néanmoins en bon accord avec l'expérience. Pour comprendre pourquoi le gaz électronique n'apporte pas de contribution notable à la capacité calorifique du cristal, reportons-nous à la courbe de la fonction $f(E)$ traduisant la distribution de Fermi (v. fig. 5.3, *a*).

Quand la température s'élève de 0 à T, une partie des électrons est excitée par suite de l'agitation thermique et passe aux niveaux d'énergie situés plus haut que le niveau de Fermi. Pourtant ce passage n'est effectué que par des électrons dont l'énergie minimale est inférieure à E_F d'une quantité de l'ordre de kT, alors que l'énergie des autres électrons reste pratiquement inchangée. On peut admettre en première approximation que le rapport du nombre $\Delta n'$ d'électrons de valence excités à leur nombre total n' est égal à kT/E_F et comme $E_F \approx 3$ à 10 eV et $kT = 0{,}03$ eV à la température ordinaire, la valeur du rapport $\Delta n'/n'$ est négligeable. L'énergie de chaque électron excité a augmenté en moyenne de kT, de sorte que l'énergie absorbée par les électrons $\Delta E_e \approx kT\Delta n' = kT\frac{kT}{E_F}n'$, alors que la capacité calorifique d'un gaz électronique de densité n se définit par l'expression

$$c_{V_e} = \frac{1}{V}\frac{\Delta E_e}{T} = \frac{k^2T}{E_F}n. \tag{7.40}$$

Un calcul plus rigoureux donne

$$c_{V_e} = \frac{\pi^2}{2}\frac{k^2T}{E_F}n. \tag{7.41}$$

Pour les métaux du premier groupe du Tableau périodique de Mendéléev, dont les atomes ne comportent qu'un seul électron de valence ($n = N_0$), on a

$$\frac{c_{V_e}}{c_V} = \frac{\pi^2k^2TN_0}{2E_F3N_0k} = \frac{\pi^2kT}{6E_F} \ll 1. \tag{7.42}$$

La capacité calorifique électronique ne peut être mise en évidence qu'à de très basses températures et ceci grace au fait que la

capacité calorifique du réseau qui décroît suivant la loi de T^3 devient dans ce cas inférieure à la capacité calorifique électronique qui décroît proportionnellement à T.

Conductivité thermique. — Dans les solides, l'énergie thermique peut être transportée par mouvement des phonons, des électrons libres et des trous, des excitons (v. § 8.4) ou des photons. Le rôle principal dans le transport de l'énergie thermique est joué par le mouvement des phonons. Ce processus peut s'expliquer physiquement de la manière suivante. L'élévation de la température d'une partie quelconque du corps fait croître les amplitudes de vibrations des atomes du réseau par rapport aux centres d'équilibre. Il en résulte par suite de l'action des forces de liaisons interatomiques une croissance de l'amplitude de vibration des atomes voisins, ce qui est équivalent au transfert de la chaleur. Un tel mécanisme est pratiquement le seul possible pour les diélectriques. Dans les métaux, une contribution importante à la conduction thermique est apportée par les électrons libres capables de se déplacer dans toute la masse du cristal. Enfin, aux hautes températures, la chaleur peut être transportée par des photons.

En théorie cinétique des gaz, le coefficient de conductibilité thermique est défini par l'expression suivante:

$$K = \frac{1}{3} c_V v_0 \Lambda, \tag{7.43}$$

où c_V est la capacité calorifique à volume constant; v_0, la vitesse moyenne des particules; Λ, le libre parcours moyen des particules.

Cette expression peut être utilisée, comme il a été montré par Debye, pour la détermination du coefficient de conductibilité thermique lié au mouvement des phonons si l'on admet respectivement que c_V est la capacité calorifique du réseau (dépendant du nombre de phonons); $v_0 = v_{son}$, la vitesse des phonons (vitesse du son); $\Lambda = \Lambda_{phon}$, le libre parcours moyen des phonons.

La détermination de Λ_{phon} est un problème bien délicat. Des calculs théoriques approchés et des données expérimentales montrent que le libre parcours moyen des phonons est compris entre quelques dixièmes de centimètre à très basses températures et quelques distances interatomiques à des températures voisines de la température de fusion. A basse température, $\Lambda_{phon} \sim e^{\Theta_D/2T}$ et à haute température, $\Lambda_{phon} \sim 1/T$. La décroissance de Λ_{phon}, quand la température augmente, est liée à la croissance du nombre de phonons entrant en collision et comme, pour $T > \Theta_D$, le nombre de phonons est proportionnel à T, on a $\Lambda_{phon} \sim 1/T$.

En plus des collisions entre les phonons c'est encore la diffusion des phonons sur les défauts du réseau cristallin qui joue un rôle substantiel. Il est évident que l'augmentation du nombre de défauts limite la valeur de Λ_{phon}, de sorte qu'en cas d'une baisse importante de la température cette valeur ne croît pas indéfiniment suivant la

loi de $e^{\Theta_D/2T}$, mais reste constante et n'est déterminée que par le nombre et la disposition des défauts. Dans un cristal de petites dimensions, la longueur Λ_{phon} est limitée par son étendue et le coefficient de conductibilité thermique d'un tel cristal dépend de façon appréciable de ses dimensions linéaires. La variation de K en fonction de la température est montrée sur la fig. 7.12. Le coefficient de conductibilité thermique se détermine par le produit $c_V \Lambda_{phon}$, si bien qu'aux températures élevées, lorsque la capacité calorifique

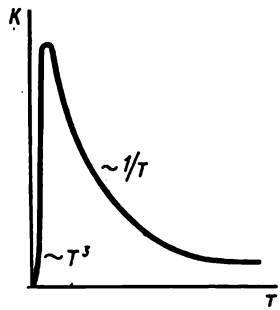


Fig. 7.12

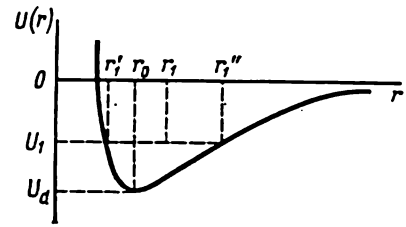


Fig. 7.13

c_V est constante et le libre parcours moyen des phonons $\Lambda_{phon} \sim 1/T$, le coefficient K est inversement proportionnel à la température alors qu'à basses températures, lorsque $c_V \sim T^3$ et $\Lambda_{phon} \approx C^{te}$, la valeur de $K \sim T^3$.

La contribution des électrons à la conductivité thermique des métaux peut excéder 90 % de conductibilité thermique totale. En se déplaçant dans le cristal, les élections subissent des collisions et échangent de l'énergie avec les phonons et les défauts du réseau. Une augmentation des impuretés et d'autres défauts diminue la contribution des électrons à la conductibilité thermique des métaux. Dans les semi-conducteurs où la concentration en porteurs de charge libres est peu élevée, leur influence sur la conductivité thermique peut être négligée (sauf dans le cas des températures suffisamment élevées où le nombre de porteurs de charge libres croît brusquement).

Le coefficient de conductivité thermique du gaz électronique dans le métal est donné par la formule

$$K_e = \frac{1}{3} c_{V_e} v_0 \Lambda_e, \tag{7.44}$$

où c_{V_e} est la conductivité thermique électronique ; v_0, la vitesse moyenne des électrons ; Λ_e, le libre parcours moyen des électrons.

On doit tenir compte du fait que le transport de chaleur est assuré seulement par des électrons dont les énergies sont voisines de l'énergie de Fermi E_F puisque seuls ces électrons peuvent échanger de l'énergie avec le réseau. Quand la température s'élève, Λ_e di-

minue, car les vibrations thermiques deviennent plus intenses et le nombre de phonons qui diffusent les électrons augmente ($\Lambda_e \sim \sim 1/T$), mais l'énergie moyenne transportée par chaque électron étant dans ce cas accrue ($c_{V_e} \sim T$), la conductivité thermique électronique est pratiquement indépendante de la température dans de larges limites de sa variation.

Aux températures élevées, une contribution importante à la conductivité thermique est apportée par les photons de lumière infrarouge. Ce mécanisme de transfert de chaleur a une grande importance pour les solides non métalliques. Le coefficient de conductibilité thermique par photons s'exprime par

$$K_{\text{pl.ot}} = \frac{16}{3} n_1^2 \sigma_{\text{SB}} T^3 \Lambda_{\text{phot}}, \tag{7.45}$$

où n_1 est l'indice de réfraction; σ_{SB}, la constante de Stefan-Boltzmann; Λ_{phot}, le libre parcours moyen des photons.

Dilatation thermique. — La cause de l'augmentation du volume d'un cristal lors de son chauffage peut s'expliquer qualitativement à l'aide d'une courbe traduisant la variation de l'énergie d'un système constitué par deux atomes voisins du réseau en fonction de la distance entre ces atomes (fig. 7.13). A $T = 0$, l'espacement des atomes est égal à r_0 et l'énergie du système est minimale (U_d). Pour $T > 0$, l'énergie du système atteint une certaine valeur U_1 et les atomes vibrent entre l'espacement minimal r_1' et l'espacement maximal r_1''. Par raison d'asymétrie de la courbe $U(r)$ l'espacement moyen r_1 des atomes vibrants est plus grand que r_0. En continuant ce raisonnement pour des températures plus élevées, et donc pour des énergies plus hautes, on peut montrer que l'espacement moyen des atomes du réseau augmente continuellement quand la température s'élève. La courbe de $U(r)$ montre également que les atomes exécutent des vibrations anharmoniques: leurs écarts par rapport à la position d'équilibre sont plus petits lorsqu'ils se dirigent l'un à la rencontre de l'autre que lorsqu'ils se dirigent dans des sens opposés ($r_1'' - r_0 > > r_0 - r_1'$).

Les calculs montrent que l'espacement moyen des atomes est proportionnel à la température, le coefficient de dilatation linéaire est donc indépendant de T. Cette conclusion est confirmée par l'expérience, cependant à très basses températures le coefficient de dilatation linéaire commence à diminuer de façon appréciable suivant une loi analogue à la loi de variation de $c_V(T)$.

La force F d'interaction de deux atomes du réseau n'est pas proportionnelle à la variation de la distance entre les atomes. La variation de F en fonction du déplacement x de l'atome autour de la position d'équilibre peut se décrire par l'expression

$$F = -\frac{dU}{dx} = -\gamma x + \delta x^2. \tag{7.46}$$

Ici, δ est le coefficient d'anharmonicité dont la valeur est non nulle en raison d'asymétrie de la courbe $U(x)$.

On en déduit pour l'énergie potentielle des atomes interagissants du réseau

$$U(x) = \frac{1}{2}\gamma x^2 - \frac{1}{3}\delta x^3. \tag{7.47}$$

La valeur moyenne du déplacement $\langle x \rangle$ peut se calculer en supposant que l'écart de l'atome vibrant par rapport à la position d'équilibre obéit à la statistique de Boltzmann:

$$\langle x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x e^{-\frac{U(x)}{kT}} dx}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{U(x)}{kT}} dx}. \tag{7.48}$$

En introduisant dans cette dernière expression la valeur de $U(x)$ donnée par (7.47) et en développant $e^{-\frac{U(x)}{kT}}$ en série, on obtient $\langle x \rangle = \frac{\delta kT}{\gamma^2}$. Le coefficient de dilatation linéaire est $\alpha = \frac{\langle x \rangle}{r_0 T}$, où $r_0 = a$ est la constante du réseau. Par conséquent, $\alpha = \frac{\delta k}{a\gamma^2}$ et, comme le montre cette expression, la dilatation thermique se détermine par l'anharmonicité des vibrations. Une étude quantique plus rigoureuse exige de remplacer dans l'expression de $\langle x \rangle$ l'énergie moyenne classique kT par l'énergie moyenne de la vibration normale $\frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}$. Après ce remplacement il se trouvera que $\alpha \to 0$ quand $T \to 0$, ce qui est en parfait accord avec l'expérience.

§ 7.6. Propriétés diélectriques des solides

Polarisation des diélectriques. — Sous l'action d'un champ électrique extérieur les charges électriques dans les atomes ou les molécules d'un cristal subissent un déplacement et le cristal se trouve polarisé. L'apparition d'un moment électrique dans un corps peut être provoquée par divers phénomènes physiques. Un champ extérieur déplace les couches électroniques par rapport aux noyaux en troublant ainsi la symétrie des charges (*polarisation électronique*). Dans des cristaux ioniques, un déplacement dans des sens opposés des ions de noms contraires provoque une *polarisation ionique*. Enfin, les solides peuvent aussi avoir une *polarisation d'orientation* qui consiste en rotation, le long du champ, des moments dipolaires électriques qui existent dans des molécules à disposition asymétrique des atomes (molécules polaires).

En s'additionnant géométriquement, les moments électriques $\mathbf{d}_j$ des atomes ou des molécules constituant un corps donnent le moment électrique total de ce corps. Pour la description de ce moment on introduit la notion de *vecteur de polarisation* ou d'intensité de polarisation qui représente le moment électrique par unité de volume :

$$\mathbf{P} = \frac{\sum_j \mathbf{d}_j}{V}. \tag{7.49}$$

Le champ électrique à l'intérieur d'un corps est caractérisé par le *vecteur induction électrique* (vecteur déplacement électrique) $\mathbf{D}$. Le champ électrique intérieur diffère du champ extérieur $\bar{\mathscr{E}}$ par le champ dû aux charges déplacées du corps :

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \bar{\mathscr{E}} + \mathbf{P}, \tag{7.50}$$

où $\varepsilon_0 = 8{,}854 \cdot 10^{-12}$ F/m est la *permittivité du vide*.

Cette expression peut s'écrire sous la forme

$$\mathbf{D} = (1 + \chi_r)\, \varepsilon_0 \bar{\mathscr{E}} = \varepsilon_r \varepsilon_0 \bar{\mathscr{E}}, \tag{7.51}$$

où $\chi_r = \varepsilon_r - 1 = \frac{P}{\varepsilon_0 \mathscr{E}}$ est la *susceptibilité diélectrique relative* ; ε_r, la *permittivité relative* du corps (pour le vide, $\chi_r = 0$, $\varepsilon_r = 1$).

L'hypothèse que l'induction électrique est proportionnelle à l'intensité du champ extérieur n'est en toute rigueur justifiée que pour des champs électriques faibles. Dans des champs forts la variation de D en fonction de $\mathscr{E}$ cesse d'être linéaire :

$$D = \varepsilon_r \varepsilon_0 \mathscr{E} + \alpha \mathscr{E}^2 + \beta \mathscr{E}^3 + \ldots \tag{7.52}$$

Dans cette expression, les termes contenant les puissances supérieures de $\mathscr{E}$ conduisent à divers effets non linéaires que l'on utilise par exemple dans des appareils quantiques.

Dans des cristaux à anisotropie prononcée, les vecteurs $\mathbf{P}$ et $\bar{\mathscr{E}}$ peuvent être non parallèles et les grandeurs χ_r et ε_r sont alors des grandeurs tensorielles.

Pour des cristaux isotropes, la permittivité est liée à la *polarisabilité* par l'équation de Clausius-Mosotti :

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} = \frac{1}{3\varepsilon_0} \sum_i N_i \left(\alpha_i + \frac{d_i^2}{3kT}\right). \tag{7.53}$$

Ici, N_i est le nombre des molécules de même type par unité de volume du cristal ; α_i, la polarisabilité des molécules de type donné, c'est-à-dire le rapport du moment électrique de la molécule à l'intensité du champ électrique qui l'a engendré (somme des polarisabilités électronique et ionique) ; d_i, le moment électrique propre d'une molécule polaire ; $d_i^2/3kT$, la polarisabilité d'orientation.

La polarisation d'orientation dépend fortement de la température

parce que la même orientation de tous les moments électriques est contrariée par l'agitation thermique. Quand la température s'élève, la polarisation varie proportionnellement à $1/T$. En même temps, l'influence de la température sur les polarisations électronique et ionique est peu importante, ce qui permet de mettre en évidence la polarisation d'orientation.

Dans des champs électriques variables à haute fréquence, la réorientation des dipôles commence à présenter de l'inertie, car les dipôles n'arrivent plus à suivre les variations du champ extérieur. Il en résulte que χ_r (de même que la polarisabilité) devient une quantité complexe dont la partie imaginaire traduit le déphasage des vecteurs $\overline{\mathscr{E}}$ et P, alors que son rapport à la partie réelle détermine la valeur des pertes diélectriques en haute fréquence. Un retard notable à la variation de la polarisation d'orientation s'observe pour des fréquences supérieures à 10^{10} Hz, pour les polarisations électronique et ionique cette limite s'élève respectivement à 10^{13} et 10^{15} Hz. A des fréquences supérieures à 10^{15} Hz, l'intensité de polarisation tend vers zéro de sorte que le champ régnant à l'intérieur du cristal ne diffère pas du champ extérieur. La fig. 7.14 représente schématiquement la variation de la partie réelle α de l'intensité de polarisation en fonction de la fréquence de variation du champ extérieur. Les régions *I*, *II* et *III* se rapportent respectivement aux domaines des hyperfréquences, de l'infrarouge et de l'ultraviolet.

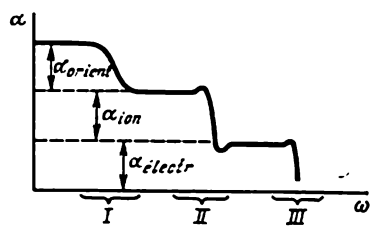


Fig. 7.14

Substances piézo-électriques. — En l'absence de champ électrique extérieur, le moment électrique total d'un cristal est nul. Il existe pourtant des substances dites *piézo-électriques* caractérisées par une symétrie particulière de la disposition des ions dans le réseau qui se trouve troublée en cas d'une déformation mécanique du corps. Cela fait apparaître une polarisation électrique dont l'intensité permet de juger de la force appliquée. Si les déformations ne sont pas très fortes, l'intensité de polarisation est proportionnelle à la force appliquée et change de signe si la force appliquée change de signe. Ce phénomène est connu sous le nom d'*effet piézo-électrique*.

Dans la plupart des diélectriques on observe le phénomène d'*électrostriction* plus ou moins prononcé : une modification des dimensions du corps sous l'action d'un champ électrique extérieur qui interagit avec les dipôles des molécules ou des ions en faisant naître des forces de déformation. La variation relative des dimensions $\Delta l/l$ n'est pas grande, sa valeur étant proportionnelle au carré de l'intensité du champ électrique appliqué. Pourtant dans les corps piézo-électriques la déformation est bien marquée (*effet piézo-électrique inverse*), la variation relative des dimensions $\Delta l/l \sim \mathscr{E}$; si le champ appliqué

change de signe, la dilatation du cristal se transforme en contraction, ce qui diffère l'effet piézo-électrique inverse de l'électrostriction.

Les matériaux piézo-électriques typiques sont le sel de Seignette, le phosphate d'ammonium et le quartz α. Bien que les variations des dimensions sous l'action d'un champ électrique soient relativement petites (dans le cas du quartz, $\Delta l/l = 2{,}25 \cdot 10^{-8}$ pour $\mathcal{E} = 10^4$ V/m), les cristaux piézo-électriques ont reçu de nombreuses applications comme transducteurs électromécaniques (stabilisateurs, filtres, pick-up, générateurs et récepteurs de vibrations ultrasonores, etc.).

Si la déformation du réseau cristallin est due à une variation de température, l'apparition de la polarisation est appelée *effet pyro-électrique*. Les matériaux pyro-électriques les plus courants sont la tourmaline et le sel de Seignette.

Substances ferro-électriques. — Ce sont des substances comportant des régions spontanément polarisées en l'absence de champ électrique extérieur. En interagissant les uns avec les autres, les dipôles voisins d'un cristal ferro-électrique tendent à s'orienter parallèlement l'un à l'autre en produisant ainsi un moment électrique total différent de zéro.

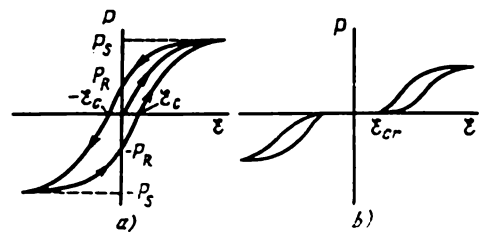


Fig. 7.15

L'étude des relations énergétiques dans les cristaux ferro-électriques montre qu'au point de vue énergétique le déplacement avantageux du sous-réseau d'ions d'un signe par rapport au sous-réseau d'ions de signe contraire est celui où le centre de la charge positive totale dans la région macroscopique du cristal ne se confond pas avec le centre de la charge négative (déplacement de l'ordre de 0,01 nm), ce qui fait apparaître une polarisation importante.

La permittivité relative des substances ferro-électriques est nettement plus grande que celle des autres substances (pour le titanate de baryum elle vaut plusieurs milliers) et dépend de l'intensité du champ électrique extérieur qui provoque une réorientation des dipôles. C'est pourquoi l'intensité de polarisation P des cristaux ferro-électriques n'est pas proportionnelle à l'intensité de champ $\mathcal{E}$. La variation $P(\mathcal{E})$ présente le caractère d'un cycle d'hystérésis (fig. 7.15, *a*). Lorsque l'intensité de champ augmente, la polarisation passe à saturation $P = P_s$. Lorsque $\mathcal{E}$ décroît jusqu'à zéro, la valeur de P ne s'annule pas (P_R étant la *polarisation résiduelle*). La polarisation ne disparaît que lorsque le champ change de signe et atteint une certaine valeur déterminée $\mathcal{E}_c$ appelée *force coercitive*. L'allure ultérieure de la fonction $P(\mathcal{E})$ est visible sur la figure. Les valeurs de $\mathcal{E}_c$ et P_R dépendent de la nature du cristal ferro-électrique.

En l'absence de champ électrique, l'intensité de polarisation est nettement inférieure à la somme des moments électriques des dipôles de tous les atomes contenus dans l'unité de volume. La raison en est la suivante: les cristaux ferro-électriques possèdent une structure particulière, divisée en *domaines* distincts, de telle sorte que les vecteurs polarisation des domaines voisins ont des sens différents (énergétiquement c'est l'orientation opposée des vecteurs polarisation des domaines voisins qui est la plus avantageuse). L'épaisseur des parois entre les domaines ferro-électriques est de l'ordre de une ou deux distances interatomiques, alors que la largeur d'un domaine est de l'ordre de 10^{-6} m. La somme des vecteurs polarisation des domaines et donc la polarisation du cristal tout entier est nulle. L'application d'un champ électrique extérieur provoque un déplacement des parois des domaines et une croissance du volume de ceux des domaines dont le vecteur polarisation est orienté le long du vecteur au détriment du volume des domaines dont le vecteur polarisation est dirigé dans le sens opposé. Il en résulte finalement une augmentation de la polarisation de l'échantillon dans le sens du champ électrique extérieur. Pour des intensités de champ d'environ 10^4 V/m tous les moments électriques se trouvent orientés suivant le vecteur $\vec{\mathcal{E}}$, ce qui correspond à la saturation dans le cycle d'hystérésis.

La structure des domaines des cristaux ferro-électriques peut être étudiée par méthode optique en utilisant une lumière polarisée. Chaque domaine possède son indice de réfraction et se distingue par le degré de transparence et le coefficient de réflexion. On peut également avoir recours à d'autres méthodes d'observation, en déposant par exemple sur la surface d'un échantillon ferro-électrique des poudres chargées électriquement qui se concentrent le long des frontières des domaines.

Lorsque la température s'élève, l'agitation thermique désordonnée des atomes du réseau devient plus intense, l'ordre de disposition des dipôles se trouve troublé et, pour $T > T_C$, où T_C est le point de Curie, la polarisation spontanée décroît en suivant la loi de Curie-Weiss $\chi_r = \frac{C}{T - T_C}$ (C étant une constante).

Comme exemples de substances ferro-électriques on peut citer le titanate de baryum ($T_C = 393$ K), le sel de Seignette ($T_C = 255$ à 297 K), le niobiate de potassium ($T_C = 708$ K), le phosphate de potassium ($T_C = 123$ K). En règle générale, les cristaux ferro-électriques sont employés sous forme de céramiques obtenues à partir des poudres de sels ou d'oxydes par pressage et cuisson à une température de 1600 à 1800 K. Les avantages des céramiques sont: la facilité de fabrication, la solidité mécanique, la stabilité, la possibilité d'obtenir des configurations compliquées. Ces derniers temps les propriétés ferro-électriques ont été constatées chez certains cristaux liquides smectiques que l'on étudie activement.

Les cristaux ferro-électriques sont largement utilisés pour la fa-

brication de condensateurs de faible encombrement ainsi que comme éléments non linéaires des dispositifs radio-électriques et dans la technique de l'ultra-son. L'application d'un champ électrique extérieur fait varier les propriétés de réfraction des cristaux ferro-électriques (composantes du tenseur de l'indice de réfraction); ce phénomène est mis à profit pour la commande de faisceaux lumineux (interrupteurs optiques, modulateurs et multiplicateurs de fréquence de rayonnement laser, etc.).

Dans certains cristaux ferro-électriques et pyro-électriques on observe le phénomène de photoréfraction sous l'action de faisceaux lumineux très intenses (rayons laser). Aux points d'impact du faisceau lumineux l'indice de réfraction change de valeur et conserve sa nouvelle valeur pendant une longue durée après l'irradiation. Il est évident que ce phénomène est lié à la production, sous l'effet du rayonnement, d'électrons libres qui s'arrêtent près des défauts du cristal et engendrent des champs électriques localisés et provoquent par là même des variations locales de l'indice de réfraction. Ce phénomène peut servir à la réalisation des mémoires optiques.

Le réseau cristallin de certains diélectriques (du zirconate de plomb $PbZrO_3$ par exemple) peut être représenté par des sous-réseaux d'ions de noms contraires imbriqués l'un dans l'autre, les moments dipolaires des sous-réseaux étant orientés dans des sens opposés et donc se compensant de sorte que la polarisation spontanée pour l'ensemble du volume ne s'observe pas. De tels diélectriques ont reçu le nom d'*antiferro-électriques*. Etant soumis à un champ électrique extérieur d'intensité supérieure à une valeur critique $\mathscr{E}_{cr}$ les moments dipolaires des cristaux antiferro-électriques commencent à se réorienter et ces cristaux passent progressivement à l'état ferro-électrique caractérisé par une variation hystérétique de P en fonction de $\mathscr{E}$ (fig. 7.15, *b*).

Il convient de signaler qu'un grand mérite dans l'étude de la ferro-électricité revient aux savants soviétiques Kourtchatov, Voul, Guinzbourg et autres.

Electrets. — Des cristaux ferro-électriques il convient de distinguer les *électrets*, c'est-à-dire des diélectriques constamment polarisés et ayant la propriété de conserver longtemps leur état électrisé et d'engendrer un champ électrique dans le milieu environnant (analogue électrique des aimants permanents). Les électrets sont obtenus à partir des diélectriques organiques et inorganiques en fusion par refroidissement dans un champ électrique très intense. Ils peuvent conserver leur polarisation pendant longtemps, de quelques heures à quelques années, mais avec le temps la polarisation de certaines substances peut changer de signe. La valeur de la charge électrique créée dans un électret et la vitesse de sa variation dépendent de façon substantielle de la pression atmosphérique, de l'humidité et de la température ainsi que du rayonnement extérieur. Les dimensions des échantillons y jouent elles aussi un certain rôle.

Si un électret est découpé en morceaux, chacune de ses parties conserve l'état polarisé, ce qui veut dire que la polarisation s'étend sur tout le volume du cristal. Il est évident que les électrets contiennent des molécules polarisées en permanence qui s'orientent à haute température suivant le champ électrique intense. Au cours du refroidissement, la mobilité des molécules se trouve limitée et tout se passe comme si les dipôles étaient « figés » dans le volume de l'échantillon en conservant un certain ordre dans l'orientation. La polarisation intérieure peut également être liée soit au processus de « congélation » des ions qui se sont déplacés sous l'effet du champ électrique, soit au déplacement des charges captées par les défauts du réseau cristallin.

La polarisation d'un électret fait apparaître des charges superficielles dont le signe est soit celui de la polarité de la tension appliquée avant le refroidissement (*charges homopolaires*), soit opposé (*charges hétéropolaires*). En règle générale, les charges hétéropolaires se forment pour des champs d'intensité $\mathcal{E} < 10^6$ V/m et, avec le temps, elles se transforment en charges homopolaires ou disparaissent. Ceci est lié, à ce qu'il paraît, au mouvement à l'intérieur du diélectrique des charges libres injectées par les électrodes ou par l'espace interélectrode et masquant par leur champ le champ de polarisation résiquelle. Si un électrode a été obtenu par application d'un champ d'intensité supérieure à 10^6 V/m, il se forme des charges homopolaires qui ne changent pas de signe avec le temps.

Il existe une variété d'électrets appelée *photo-électrets* que l'on obtient par irradiation de certaines substances conductrices de la lumière (telles que le souffre ou le sulfure de zinc) par une lumière dans un champ électrique intense, sans chauffage. Les quanta de lumière communiquent aux électrons une énergie supplémentaire, ce qui leur permet de s'arracher des atomes et de se déplacer dans le champ électrique. Les électrons déplacés sont captés par les défauts du réseau cristallin et causent une polarisation résiduelle. Dans les photo-électrets il ne se forme que des charges hétéropolaires. Une autre variété d'électrets est représentée par des *électro-électrets* (titanate de calcium et autres) dont l'obtention n'exige que l'application d'un champ électrique suffisamment intense.

Les premiers électrets ont été produits à partir de la cire et de la colophane. Pour la fabrication des électrets modernes on utilise des polymères et des diélectriques céramiques. Il convient de remarquer toutefois que la nature physique de la polarisation résiduelle des électrets ne fait pas l'objet d'une explication définitive.

La propriété qu'ont les électrets de produire un champ électrique dans l'espace environnant a prédéterminé les larges possibilités de leur emploi dans des sources d'alimentation autonomes de petite puissance où un courant électrique prend naissance soit par suite du déplacement des électrodes métalliques dans le champ de l'électret, soit par suite de la dépolarisation de l'électret provoquée par une élévation de la température, dans les microphones, les transmet-

teurs de vibrations, les filtres de gaz, les dosimètres, les appareils de mesure électrostatiques, les générateurs de haute tension, les lecteurs de son ainsi que dans l'électrophotographie.

§ 7.7. Propriétés magnétiques des solides

Les propriétés magnétiques des solides se déterminent par l'interaction des moments magnétiques des atomes du réseau les uns avec les autres et avec un champ magnétique extérieur. Chaque atome possède un moment magnétique $\boldsymbol{\mu}_a$ égal à la somme des moments magnétiques orbitaux et de spin des électrons et du moment magnétique du noyau. Le moment magnétique μ_a de l'atome et sa projection sur la direction du champ magnétique $\mu_{a\mathcal{H}}$ ne peuvent prendre que certaines valeurs quantifiées dont la grandeur est donnée par les expressions

$$\begin{gathered}\mu_a = g\mu_B\sqrt{J_a(J_a+1)},\\ \mu_{a\mathcal{H}} = g\mu_B M_a,\end{gathered} \tag{7.54}$$

où g est le facteur de Landé ; μ_B, le magnéton de Bohr ; J_a, le nombre quantique interne ; M_a, le nombre quantique magnétique pouvant prendre des valeurs entières comprises entre $-J_a$ et J_a.

La projection du moment magnétique d'un atome sur la direction du champ magnétique peut prendre $(2J_a + 1)$ valeurs différentes.

Suivant l'orientation des moments magnétiques orbitaux et de spin des électrons la valeur de μ_a peut être nulle ou non nulle, ce qui a une influence importante sur les propriétés magnétiques des substances. Le moment magnétique du noyau étant 10^3 fois plus petit que les moments magnétiques des électrons, on le néglige lors de l'étude de la plupart des questions de la théorie du magnétisme.

Sous l'action d'un champ magnétique extérieur $\bar{\mathcal{H}}$ le corps s'aimante et acquiert un moment magnétique égal à la somme des projections sur la direction du champ $\bar{\mathcal{H}}$ des moments magnétiques des atomes. Le moment magnétique par unité de volume du corps est appelé *intensité d'aimantation* $\mathbf{M}_m$. Dans des corps isotropes c'est un vecteur parallèle ou antiparallèle au vecteur $\bar{\mathcal{H}}$. L'aimantation traduit l'intensité du champ magnétique produit par les moments magnétiques des atomes, et en s'ajoutant vectoriellement à l'induction du champ extérieur $\mathbf{B}_0 = \mu_0\bar{\mathcal{H}}$, où $\mu_0 = 4\pi\cdot 10^{-7}$ H/m est la *perméabilité magnétique du vide*, elle détermine l'induction magnétique $\mathbf{B}$ à l'intérieur du corps :

$$\mathbf{B} = \mathbf{B}_0 + \mu_0\mathbf{M}_m. \tag{7.55}$$

Dans le cas des corps isotropes, la somme vectorielle peut être remplacée par une somme algébrique :

$$B = B_0 + \mu_0 M_m. \tag{7.56}$$

L'expression (7.56) peut se mettre sous la forme

$$B = \mu_0\mathscr{H} + \mu_0\chi_m\mathscr{H} = (1 + \chi_m)\,\mu_0\mathscr{H} = (1 + \chi_m)\,B_0 = \mu_r B_0, \tag{7.57}$$

où $\chi_m = M_m/\mathscr{H}$ est la *susceptibilité magnétique relative* et $\mu_r = B/B_0$, la *perméabilité magnétique relative*. Comme il résulte de (7.57), $\chi_m = \mu_r - 1$.

La susceptibilité magnétique χ_m établit la relation entre le champ magnétique extérieur et le champ magnétique des atomes constituant le corps. Le signe et la valeur de χ_m déterminent les caractères différents des propriétés magnétiques des corps. Suivant leur susceptibilité magnétique on peut distinguer trois types principaux de corps: *diamagnétiques* ($\chi_m \approx -10^{-6}$ à -10^{-7}), *paramagnétiques* ($\chi_m \approx 10^{-6}$ à 10^{-7}) et *ferromagnétiques* ($\chi_m \approx 10^2$ à 10^3).

Diamagnétiques. — La susceptibilité magnétique de ces corps a une faible valeur négative qui ne dépend ni de l'intensité du champ magnétique extérieur, ni de la température. Les vecteurs $\mathbf{M}_m$ et $\mathbf{B}_0$ sont antiparallèles, c'est-à-dire que le corps s'aimante en sens inverse du champ extérieur magnétisant. L'existence de propriétés diamagnétiques pourrait être prévue même à partir de la loi de Lenz qui établit qu'un champ magnétique variable induit dans un circuit fermé un courant électrique qui produit à son tour un champ magnétique dirigé en sens inverse du champ inducteur. Ainsi on doit donc supposer que le diamagnétisme est inhérent à toutes les substances. Ceci est confirmé expérimentalement, mais dans les cas où les propriétés diamagnétiques sont surpassées par des effets plus « forts » (paramagnétisme et ferromagnétisme), le diamagnétisme des corps peut être négligé. A l'état pur, le diamagnétisme peut être observé dans des substances dont le moment magnétique des atomes est nul en l'absence de champ extérieur. Les principales substances diamagnétiques sont les gaz nobles, la plupart des composés organiques et certains métaux (Pb, Zn, Cu, Ag et autres).

L'origine des propriétés diamagnétiques peut être étudiée à l'aide du modèle classique de l'atome. Une analyse quantique donne des résultats analogues.

En l'absence de champ extérieur, la fréquence de rotation d'un électron autour du noyau se détermine à partir de l'égalité de la force centrifuge et de la force d'attraction coulombienne:

$$\frac{m_e v_0^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r r^2}, \tag{7.58}$$

où v_0 est la vitesse de l'électron; r, le rayon de l'orbite circulaire de Bohr.

La fréquence de rotation angulaire peut se déterminer à partir de (7.58) en y introduisant $v_0 = \omega_0 r$:

$$\omega_0 = \left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r}\,\frac{e^2}{m_e r^3}\right)^{1/2}. \tag{7.59}$$

L'application d'un champ magnétique extérieur. perpendiculaire au plan de l'orbite, soumet l'électron à l'action de la force de Lorentz $\mathbf{F}_L = e\,[\mathbf{v}\mathbf{B}_0]$ dirigée vers le centre de l'orbite ou dans le sens opposé suivant l'orientation du vecteur $\mathbf{B}_0$. Dans ce cas l'égalité des forces exercées sur l'électron s'écrit sous la forme

$$\frac{m_e v^2}{r} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r}\,\frac{e^2}{r^2} \pm evB_0, \tag{7.60}$$

et la nouvelle fréquence de rotation $\omega = v/r$ peut se déterminer à partir de l'expression

$$\omega^2 = \omega_0^2 \pm \frac{eB_0\omega}{m_e}. \tag{7.61}$$

En développant $\omega^2 - \omega_0^2 = (\omega + \omega_0)(\omega - \omega_0)$ et en tenant compte de ce que $\omega + \omega_0 \approx 2\omega$, on obtient

$$\omega = \omega_0 \pm \frac{eB_0}{2m_e} = \omega_0 \pm \omega_L, \tag{7.62}$$

où $\omega_L = eB_0/2m_e$ est la fréquence de Larmor.

Les signes « + » ou « — » dépendent de l'orientation du vecteur $\mathbf{B}_0$. Il résulte de (7.62) que sous l'action d'un champ magnétique tous les électrons, quel que soit le sens de leur rotation, subissent un changement de fréquence de rotation de la quantité ω_L et donc un changement de moment magnétique orbital, de plus, le moment supplémentaire lié à la variation de la fréquence s'applique en sens inverse du vecteur $\mathbf{B}_0$.

Si le champ magnétique extérieur n'est pas perpendiculaire au plan de l'orbite, celle-ci commence à précessionner autour de la direction de $\bar{\mathscr{H}}$, c'est-à-dire à effectuer des mouvements analogues à ceux d'une toupie. La normale au plan de l'orbite décrira une surface conique autour du vecteur $\bar{\mathscr{H}}$, en se déplaçant à la fréquence de Larmor ω_L.

Le calcul montre que le moment magnétique supplémentaire dû à la précession de l'orbite de l'électron s'exprime par

$$\Delta\mu_l = -\frac{e^2\overline{r_i^2}}{6m_e}B_0, \tag{7.63}$$

où $\overline{r_i^2}$ est la moyenne du carré de la distance de l'électron au noyau.

Si un atome contient z électrons et si r_i est la distance du i-ième électron au noyau, le moment magnétique supplémentaire de l'atome a pour expression

$$\Delta\mu_a = -\frac{e^2B_0}{6m_e}\sum_{i=1}^{z}\overline{r_i^2} = -\frac{e^2\mu_0\mathscr{H}z\overline{\rho^2}}{6m_e}, \tag{7.64}$$

où $\overline{\rho^2} = \dfrac{\sum_{i=1}^{z}\overline{r_i^2}}{z}$ est la moyenne du carré de la distance des électrons au noyau.

Pour une concentration atomique de la substance égale N_0, la susceptibilité magnétique s'exprime par

$$\chi_m = \frac{M_m}{\mathcal{H}} = \frac{\Delta\mu_a N_0}{\mathcal{H}} = -\frac{\mu_0 e^2 z N_0 \overline{\rho^2}}{6m_e}. \qquad (7.65)$$

La formule (7.65) n'est valable que pour des atomes non excités et pour des fonctions d'onde des électrons pourvues de symétrie sphérique. Dans les autres cas on y introduit une petite correction qui tient compte de l'asymétrie des orbites électroniques. Cette formule montre que la susceptibilité magnétique est négative et indépendante de l'intensité du champ extérieur et de la température. Le vecteur intensité d'aimantation est antiparallèle au vecteur champ magnétique.

Les électrons de valence, faiblement liés aux atomes et capables de se déplacer dans tout le volume du corps, influent sur ses propriétés diamagnétiques. Sous l'action d'un champ magnétique extérieur

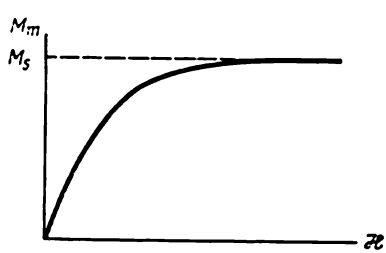


Fig. 7.16

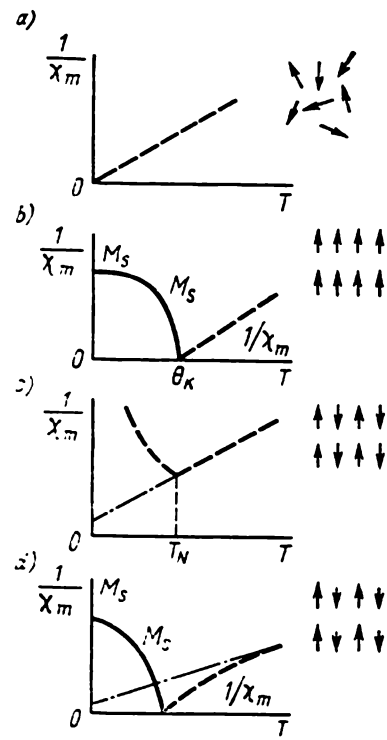


Fig. 7.17

les trajectoires des électrons libres se courbent et deviennent fermées. Ceci conduit à l'apparition des moments magnétiques dirigés en sens inverse du champ ou, comme on le dit, au *diamagnétisme des électrons libres*. La susceptibilité magnétique liée au mouvement des électrons libres s'exprime par

$$\chi^e_{md} = -\frac{n\mu_0\mu_B^2}{2E_F}, \qquad (7.66)$$

où n est la concentration des électrons libres ; E_F, l'énergie maximale des électrons (énergie de Fermi).

Paramagnétiques. — On appelle paramagnétiques des substances qui présentent une susceptibilité magnétique χ_m de valeur positive relativement faible et s'aimantent dans le sens du champ extérieur appliqué. Lorsque l'intensité du champ $\mathcal{H}$ augmente, l'intensité d'aimantation M_m d'un paramagnétique croît linéairement, mais à de fortes valeurs de $\mathcal{H}$ elle atteint sa valeur de saturation M_s (fig. 7.16). Lorsque la température augmente, l'intensité du champ extérieur nécessaire au passage du paramagnétique à l'état de saturation croît, alors que la susceptibilité magnétique décroît suivant la loi de Curie-Weiss $\chi_m = C_1/T$, où C_1 est une constante dépendant du type de paramagnétique (les flèches de la fig. 7.17, *a* indiquent les sens des moments magnétiques des atomes).

Les propriétés paramagnétiques sont observées dans des substances dont les atomes possèdent des moments magnétiques non nuls même en l'absence de champ extérieur et dans lesquelles la liaison entre les moments magnétiques des atomes voisins est relativement faible. Les substances paramagnétiques contiennent des atomes ou des molécules à nombre impair d'électrons ou des ions dont les couches internes ne sont que partiellement remplies. Le champ magnétique extérieur tend à orienter de la même façon tous les moments magnétiques mais l'agitation thermique désordonnée le contrarie. Il s'établit finalement un équilibre dynamique entre les processus mentionnés ci-dessus qui détermine l'intensité d'aimantation. Pour calculer l'intensité d'aimantation M_m il faut faire la somme des projections des moments magnétiques de tous les atomes sur la direction de $\vec{\mathcal{H}}$. Ce faisant, il convient de tenir compte du fait qu'en vertu de l'expression (7.54) les valeurs possibles de $\mu_{a\mathcal{H}}$ sont discontinues.

L'énergie d'interaction entre le moment magnétique de l'atome et le champ extérieur est $U = -\mu_{a\mathcal{H}} B_0$. La distribution des moments magnétiques suivant les différentes directions, par rapport à $\vec{\mathcal{H}}$, se détermine par la loi de Boltzmann:

$$w = C \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) = C \exp\left(\frac{\mu_{a\mathcal{H}} B_0}{kT}\right). \qquad (7.67)$$

Ici, w est la probabilité d'orientation du moment magnétique de l'atome de telle sorte que sa projection sur la direction de $\vec{\mathcal{H}}$ soit égale à $\mu_{a\mathcal{H}}$.

On calcule la valeur moyenne de la projection du moment magnétique en appliquant les règles de la statistique:

$$\langle \mu_{a\mathcal{H}} \rangle = \frac{\sum \mu_{a\mathcal{H}} \exp\left(\frac{\mu_{a\mathcal{H}} B_0}{kT}\right)}{\sum \exp\left(\frac{\mu_{a\mathcal{H}} B_0}{kT}\right)}. \qquad (7.68)$$

Ici, la sommation est effectuée sur toutes les $(2J_a + 1)$ valeurs possibles de $\mu_{a\mathcal{H}}$. Le calcul fait d'après la formule (7.68) donne le résultat suivant :

$$\langle \mu_{a\mathcal{H}} \rangle = gJ_a \mu_B B_{J_a}(\beta), \tag{7.69}$$

où $\beta = \frac{gJ_a \mu_B B_0}{kT}$; $B_{J_a}(\beta) = \frac{2J_a+1}{2J_a} \operatorname{cth} \frac{2J_a+1}{2J_a} \beta - \frac{1}{2J_a} \operatorname{cth} \frac{\beta}{2J_a}$ est la fonction de Brillouin.

En désignant comme précédemment la concentration atomique de la substance par N_0, on obtient

$$\chi_m = \frac{M_m}{\mathcal{H}} = \frac{N_0 \langle \mu_{a\mathcal{H}} \rangle}{\mathcal{H}} = \frac{gJ_a \mu_B}{\mathcal{H}} N_0 B_{J_a}(\beta). \tag{7.70}$$

La courbe de variation de la fonction (7.70) est en bon accord avec l'expérience (v. fig. 7.16). La saturation de l'aimantation, qui se produit pour de fortes valeurs de $\mathcal{H}$, signifie que les forces d'interaction entre les moments magnétiques et le champ extérieur l'emportent sur les forces d'agitation thermique désordonnée et que tous les moments magnétiques sont orientés dans le sens du champ.

Les électrons libres apportent eux aussi leur contribution aux propriétés paramagnétiques de la substance. Ce phénomène, appelé *paramagnétisme des électrons libres* ou encore *paramagnétisme de Pauli*, a pour origine l'interaction entre les moments magnétiques de spin des électrons et le champ magnétique. Les moments de spin peuvent s'orienter soit suivant le vecteur $\vec{\mathcal{H}}$, soit en sens inverse, le premier sens étant énergétiquement plus avantageux et donc préférable.

Si en l'absence de champ l'orientation des moments de spin est désordonnée et le moment magnétique total est nul, dans un paramagnétique placé dans un champ magnétique les moments de spin de la plupart des électrons sont dirigés dans le sens du champ, si bien que le moment magnétique total des électrons libres devient différent de zéro. La susceptibilité paramagnétique des électrons libres est positive et égale à

$$\chi_{mp}^{e} = \frac{3n\mu_0\mu_B^2}{2E_F}, \tag{7.71}$$

c'est-à-dire à une quantité qui est en valeur absolue trois fois supérieure à la susceptibilité diamagnétique χ_{md}^{e} et ne dépend pas de la température. Le paramagnétisme des électrons libres se manifeste tout particulièrement dans les métaux alcalins et alcalino-terreux ainsi que dans certains métaux de transition et dans Sc, Ti, V. Dans les semi-conducteurs le nombre d'électrons libres augmente avec la température et donc les susceptibilités χ_{md}^{e} et χ_{mp}^{e} de telles substances sont fonctions de la température.

Puisque la destruction de l'orientation ordonnée des moments magnétiques exige une dépense de l'énergie thermique, les sels para-

magnétiques peuvent être utilisés pour l'obtention de très basses températures voisines de zéro absolu. A cet effet, ces sels sont refroidis dans un cryostat à hélium liquide sous l'action d'un champ magnétique, après quoi ils sont lentement désaimantés de sorte que les forces assurant l'orientation ordonnée des moments magnétiques disparaissent. L'orientation des moments magnétiques commence à se détruire en provoquant une dépense de l'énergie thermique. Ce procédé permet d'abaisser la température de la substance jusqu'à environ 0,001 K.

Ferromagnétiques. — Ces substances constituent un groupe particulier caractérisé par une forte valeur positive de la susceptibilité

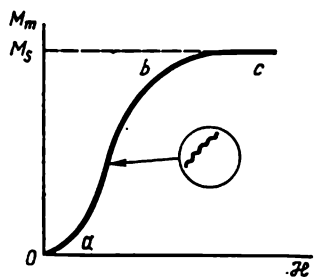


Fig. 7.18

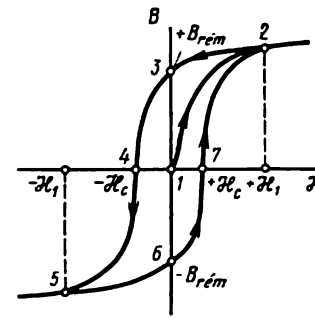


Fig. 7.19

magnétique qui dépend non seulement de l'intensité du champ magnétisant mais également de l'évolution antérieure, c'est-à-dire de l'aimantation préalable de la substance.

Lorsque l'intensité du champ magnétique extérieur augmente, l'aimantation du ferromagnétique croît rapidement mais pour de fortes valeurs de $\mathcal{H}$ elle atteint la saturation (fig. 7.18). En outre, sur la partie de la courbe caractéristique présentant la plus grande pente l'aimantation augmente par petits sauts (effet Barkhausen) et non de façon continue.

Le processus d'aimantation s'accompagne du phénomène d'*hystérésis* (fig. 7.19). Lorsque l'intensité du champ extérieur augmente, l'induction magnétique croît suivant la courbe *1-2* et atteint sa valeur de saturation au point *2*. Pourtant, lorsque $\mathcal{H}$ diminue, l'induction varie suivant la courbe *2-3-4-5* et pour $\mathcal{H} = 0$ la désaimantation du ferromagnétique n'est pas complète. L'induction B_{rem} est appelée induction rémanente. Une désaimantation complète du ferromagnétique ne se produit que pour $\mathcal{H} = -\mathcal{H}_c$ ($\mathcal{H}_c$ étant la *force coercitive*) et est suivie d'aimantation en sens inverse jusqu'à la saturation au point *5*. Quand l'intensité du champ inducteur varie de $-\mathcal{H}_1$ à $+\mathcal{H}_1$, le cycle d'hystérésis se ferme suivant la ligne *5-6-7-2*. La surface de la boucle d'hystérésis est proportionnelle à l'énergie magnétique emmagasinée qui se transforme en chaleur lors du renversement de l'aimantation. Suivant la valeur de la force coercitive

les ferromagnétiques sont classés en deux catégories: les ferromagnétiques *doux* ayant une faible force coercitive et les ferromagnétiques *durs* caractérisés par une force coercitive élevée et un cycle d'hystérésis large. Les matériaux magnétiquement doux dont la valeur de $\mathcal{H}_c$ peut être rendue non supérieure à 0,1 A/m sont utilisés pour la fabrication de stators et de rotors des machines électriques et des circuits magnétiques des dispositifs électromagnétiques. La force coercitive des matériaux magnétiquement durs utilisés pour la fabrication des aimants peut être élevée jusqu'à 10^6 A/m.

Lorsque la température s'élève, l'aimantation d'un ferromagnétique diminue et pour une température déterminée Θ_C appelée *point ferromagnétique de Curie*, le ferromagnétique se transforme en paramagnétique avec une variation linéaire de χ_m en fonction de $1/T$ (loi de Curie-Weiss, fig. 7.17, *b*):

$$\chi_m = \frac{C_1}{T - \Theta}, \tag{7.72}$$

où C_1 est la constante de Curie et Θ la température paramagnétique de Curie ($\Theta > \Theta_C$).

Tous les ferromagnétiques se caractérisent par une variation identique du rapport $\frac{M_s(T)}{M_s(T=0)}$ en fonction de $\frac{T}{\Theta_C}$ (fig. 7.20), où $M_s(T)$ est l'intensité d'aimantation à saturation pour la température T. La température Θ_C est de 1043 K pour le fer, 1403 K pour le cobalt et 631 K pour le nickel.

Les propriétés ferromagnétiques des corps sont également affectées par l'anisotropie du réseau cristallin. L'intensité d'aimantation atteint sa valeur de saturation pour des valeurs de $\mathcal{H}$ plus faibles dans certaines directions cristallographiques appelées *directions de facile aimantation* que dans des *directions de difficile aimantation* et ceci avec une énergie dépensée plus faible.

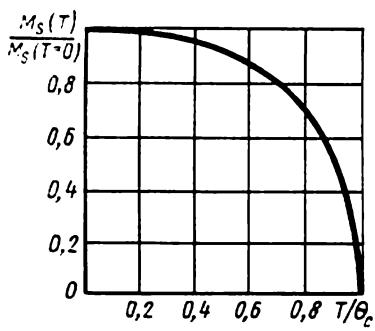


Fig. 7.20

L'aimantation des corps ferromagnétiques s'accompagne d'un changement de leurs dimensions (*magnétostriction*). Un phénomène inverse se manifeste lui aussi: si un échantillon est soumis à la compression mécanique dans la même direction dans laquelle il se contractait sous l'action du champ magnétique, son aimantation s'en trouve facilitée, alors qu'un changement de sens de la force appliquée (traction au lieu de compression) conduit à un résultat opposé (*effet magnéto-élastique*).

L'aimantation des corps ferromagnétiques dépend de la température et pour certaines substances à haut coefficient de magné-

tostriction le coefficient de dilatation thermique peut avoir une valeur voisine de zéro, car la dilatation thermique ordinaire est compensée par une diminution des dimensions provoquée par la variation de l'aimantation avec la température. On a réalisé sur ce principe des alliages à faible coefficient de dilatation thermique (invar par exemple).

Antiferromagnétiques. Ferrimagnétiques. — Il existe certaines substances caractérisées par de hautes valeurs de la susceptibilité magnétique mais présentant des propriétés un peu différentes de celles des ferromagnétiques. Ce sont des *antiferromagnétiques* et des *ferrimagnétiques*.

Dans les antiferromagnétiques, l'aimantation spontanée est nulle et à $T = 0$ K la valeur de χ_m est nulle elle aussi. Cependant, quand la température augmente, la susceptibilité magnétique s'accroît et atteint sa valeur maximale à $T = T_N$, où T_N est la *température de Néel*. Pour $T > T_N$, un corps antiferromagnétique perd ses propriétés et se transforme en un paramagnétique avec une variation linéaire de $1/\chi_m$ en fonction de T (v. fig. 7.17, *c*).

Les ferrimagnétiques peuvent avoir une aimantation spontanée et leur comportement est analogue à celui des ferromagnétiques à quelques exceptions près (par exemple une plus faible aimantation à saturation et une dépendance plus complexe de M_m vis-à-vis de T) (v. fig. 7.17, *d*). Dans la classe de ferrimagnétiques se rangent en particulier les *ferrites* qui sont des substances dont la composition chimique répond à la formule $MeO \cdot Fe_2O_3$, où Me est un métal bivalent. Ces matériaux trouvent de nombreuses applications techniques, car ayant de bonnes propriétés magnétiques ils présentent en même temps une résistivité élevée (jusqu'à $10^7\ \Omega \cdot m$) et peuvent être utilisés dans la technique des hyperfréquences du fait de leurs faibles pertes par courants de Foucault. Les ferrites sont aussi largement utilisés pour la fabrication des aimants permanents et comme éléments de stockage d'information dans des calculateurs électroniques digitaux. Les ferrites du type $MnO \cdot Mg \cdot Fe_2O_3$ obtenus à partir des poudres par frittage à haute température présentent une boucle d'hystérésis rectangulaire et ont de grandes valeurs du champ coercitif.

Origine des propriétés magnétiques des ferromagnétiques. — Les propriétés ferromagnétiques des corps résultent des forces d'interaction importantes qui s'exercent entre les moments magnétiques des atomes dans certains réseaux cristallins. Ces forces prédéterminent une orientation relative des moments qui tendent à s'aligner parallèlement ou antiparallèlement les uns aux autres. Une orientation parallèle des moments magnétiques provoque l'apparition du ferromagnétisme, alors qu'une orientation antiparallèle donne naissance à l'antiferromagnétisme (si les moments magnétiques sont égaux en valeur) ou au ferrimagnétisme (si les moments voisins antiparallèles ont des valeurs différentes).

Des types intermédiaires d'orientation des moments magnétiques voisins sont également possibles, pourtant, bien que la colinéarité

n'est pas observée, la disposition ordonnée des moments s'étend sur un nombre considérable d'atomes. La fig. 7.21 montre les principaux types de structures magnétiquement ordonnées: *a*) ferromagnétique simple; *b*) antiferromagnétique simple; *c*) ferrimagnétique; *d*) triangulaire; *e*) ferromagnétique faible; *f*) antiferromagnétique à faible colinéarité; *g*) simple en hélice; *h*) ferromagnétique en hélice. Une

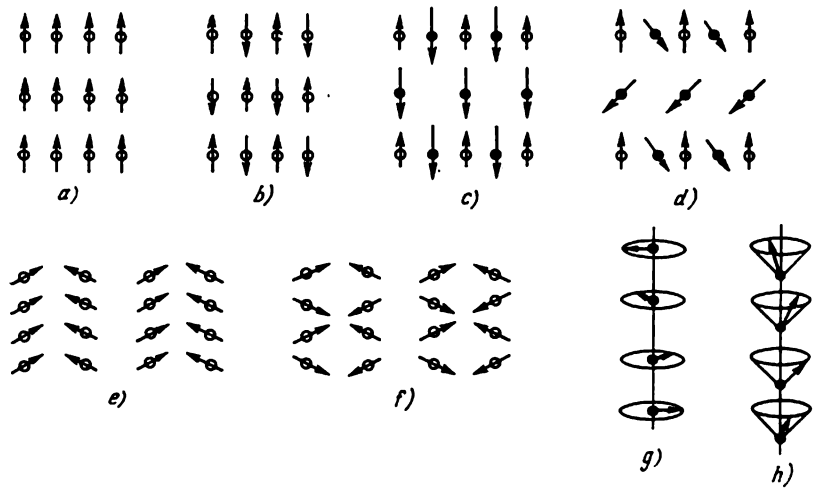


Fig. 7.21

étude détaillée a montré que les moments magnétiques provoquant l'apparition du ferromagnétisme ont leur origine dans les spins.

Les ferromagnétiques sont des métaux à couches électroniques internes incomplètes et se recouvrant légèrement. Le nombre de substances qui satisfont à cette condition est relativement petit. Quand les couches électroniques se recouvrent, il s'établit entre elles des forces d'interaction d'échange analogues à des forces qui déterminent la liaison covalente. Comme il ressort des formules établies au § 7.2, l'orientation des spins énergétiquement avantageuse est antiparallèle lorsque l'intégrale d'échange est négative et parallèle lorsque cette intégrale est positive. Le signe de l'intégrale d'échange se détermine par la structure du réseau cristallin. Pour de fortes distances interatomiques il est en règle générale positif, ce qui conduit à l'alignement parallèle des spins et donc aux propriétés ferromagnétiques.

Pourtant, en l'absence d'un champ magnétique extérieur, le moment magnétique résultant d'un ferromagnétique est nettement inférieur à la somme des moments magnétiques des atomes. Ceci a conduit à supposer que les substances ferromagnétiques sont divisées en régions (domaines) dans les limites desquelles les moments magnétiques sont parallèles l'un à l'autre, mais les domaines voisins ont

des moments magnétiques de directions différentes (fig. 7.22), de sorte que l'aimantation résultante du cristal peut être nulle.

L'énergie magnétique emmagasinée dans un cristal est proportionnelle à son volume et donc, au point de vue énergétique, la division du cristal en régions distinctes est avantageuse (fig. 7.23, *a* à *c*). Les moments magnétiques des domaines voisins doivent être antiparallèles sinon les lignes de force magnétique à l'extérieur des domaines se fermeraient suivant un trajet plus long. Pourtant le processus de division ne peut se poursuivre indéfiniment, car pour de petites dimensions des domaines le rôle des forces d'interaction d'échange, qui s'exercent le long de la surface des domaines en contact et tendent à assurer une orientation parallèles des spins, devient de plus en plus grand. L'énergie de l'interaction d'échange est proportionnelle à la surface du domaine. Il s'établit finalement un équilibre des forces correspondant au minimum d'énergie et déterminant une dimension stable du domaine (de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-7} m).

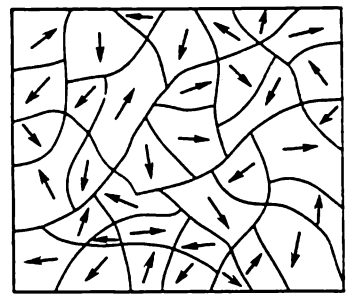


Fig. 7.22

Expérimentalement, la structure en domaines des substances ferromagnétiques peut être étudiée à l'aide des figures en poudres.

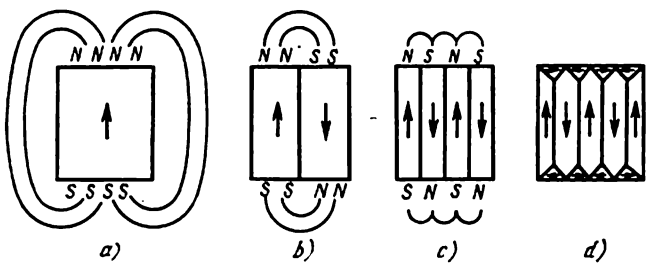


Fig. 7.23

Une goutte de suspension colloïdale contenant des particules ferromagnétiques de très petites dimensions (10^{-8} à 10^{-7} m) est déposée à la surface polie d'un solide ferromagnétique. Les particules ferromagnétiques se concentrent aux endroits où les frontières des domaines coupent la surface, car dans ces régions les moments magnétiques ne sont pas compensés et il y a donc des champs magnétiques localisés très intenses. La taille et la forme des domaines peuvent être ensuite observées au microscope ou à l'aide de clichés microphotographiques. Il existe aussi des méthodes d'observation de la structure en domaines basées sur l'irradiation d'un corps ferromagnétique

par la lumière polarisée. Les moments magnétiques des domaines voisins font varier différemment le plan de polarisation de la lumière lors de sa réflexion sur la surface du corps, de sorte que la brillance des domaines observés à l'aide d'un analyseur sera différente.

A la frontière du cristal, les domaines présentent une forme triangulaire prismatique (fig. 7.23, *d*). Le flux magnétique se ferme donc à l'intérieur du cristal en assurant le minimum d'énergie magnétique. L'anisotropie du réseau cristallin influe sur la disposition des moments magnétiques des domaines en les forçant à s'orienter de préférence le long de certains axes du cristal qui déterminent la direction de facile aimantation. Le passage d'une orientation déterminée des moments de spin à l'orientation opposée se produit sur la frontière entre les domaines. Ce passage n'est pas instantané, il se produit progressivement sur une longueur déterminée de l'ordre de plusieurs centaines de distances interatomiques. La région sur la frontière du domaine où se produit la rotation des moments de spin est appelée la *paroi de Bloch*.

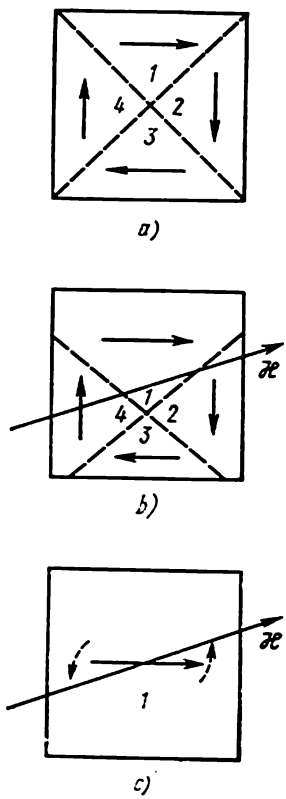


Fig. 7.24

Sous l'action d'un champ magnétique extérieur appliqué, les moments magnétiques commencent à s'aligner suivant la direction de $\vec{\mathcal{H}}$ et ce processus s'effectuera différemment selon la valeur de l'intensité du champ. Considérons à titre d'exemple le cristal le plus simple composé de quatre domaines (fig. 7.24, *a*). En l'absence de champ extérieur le moment magnétique résultant du cristal est nul, mais il commence à croître et atteint sa valeur de saturation lorsque l'intensité du champ magnétisant augmente.

Dans de faibles champs magnétiques, l'augmentation de $\mathcal{H}$ provoque un déplacement progressif des frontières des domaines (fig. 7.24, *b*). La dimension du domaine *1* dont l'orientation du moment magnétique est voisine de la direction de $\vec{\mathcal{H}}$ croît au détriment des autres domaines, ce qui est énergétiquement avantageux et le moment magnétique de ce domaine augmente parce qu'il se détermine par son volume (partie *O-a-b* de la courbe d'aimantation sur la fig. 7.18). Dans cette étape, la direction des moments magnétiques ne varie pas. Sur la partie *O-a* le processus d'aimantation est réversible et lorsque l'intensité de champ $\mathcal{H}$ décroît jusqu'à zéro, l'aimantation du cristal s'annule elle aussi. Sur la partie *a-b* le processus

s'effectue par sauts et est irréversible: l'annulation de l'intensité $\mathscr{H}$ ne détruit pas l'aimantation rémanente. La cause de la variation par sauts des frontières des domaines est constituée par les diverses irrégularités du cristal sur lesquelles s'arrête le mouvement des parois des domaines. Pour surmonter par saut un défaut du réseau il est nécessaire d'augmenter l'intensité du champ et donc l'énergie du domaine.

L'irréversibilité de l'aimantation s'explique par une dépendance complexe de l'énergie vis-à-vis de la position des frontières des domaines, dépendance qui se caractérise par l'existence de plusieurs minimums. Si, après l'aimantation, l'énergie correspond à un des minimums, le système ne peut pas quitter cet état et revenir spontanément, sans action extérieure, à l'état initial.

La partie *b-c* correspond à la rotation du vecteur aimantation. Vers le début de cette rotation le domaine *1* occupe tout le volume du cristal et une croissance ultérieure de M_m est liée à la réorientation du moment magnétique le long de la direction de $\vec{\mathscr{H}}$ (fig. 7.24, *c*). Au point *c*, le ferromagnétique atteint une saturation dite technique mais l'aimantation accuse tout de même une certaine croissance lorsque l'intensité $\mathscr{H}$ augmente. Ce phénomène lié à la suppression de l'influence de l'agitation thermique des atomes qui s'oppose à l'alignement des moments magnétiques s'appelle le *paraprocessus*. Le paraprocessus joue un rôle particulier au voisinage du point de Curie où le nombre de moments magnétiques « éparpillés » par l'agitation thermique des atomes augmente de façon appréciable.

Quand $\mathscr{H} \to \infty$, l'aimantation tend vers M_s ($T = 0$), c'est-à-dire vers l'aimantation à saturation absolue.

Dans les substances antiferromagnétiques, l'aimantation spontanée à $T = 0$ est nulle parce que les moments magnétiques sont antiparallèles et $\chi_m = 0$, mais lorsque la température s'élève et l'arrangement ordonné des moments est troublé, les conditions de compensations mutuelles cessent d'être satisfaites, ce qui conduit à une croissance de χ_m.

La classe de corps ferromagnétiques comprend: Fe, Co, Ni, Gd, les terres rares à couche *4f* incomplète, les alliages et les composés de ces éléments ainsi que les *alliages de Geisler* représentant des composés de Cr et Mn avec des corps non ferromagnétiques.

Les représentants typiques des antiferromagnétiques sont Cr, Mn et certains oxydes et sels des métaux de transition, par exemple, MnO, FeO, CuCl.

Films ferromagnétiques. Aimants constitués de poudres. — Les films ferromagnétiques minces sont largement utilisés dans les circuits microélectroniques. Ils sont obtenus en règle générale à partir des alliages de divers métaux (Fe-Ni ou Mn-Bi par exemple) par évaporation d'une couche de quelques micromètres d'épaisseur sur un substrat non magnétique rigide porté à une température convenable. L'évaporation se fait soit sous un certain angle par rapport à la surface du support, soit dans un champ magnétique statique qui assure

l'orientation appropriée. Dans les deux cas on réalise des films à anisotropie marquée des propriétés magnétiques et à orientation déterminée de la direction de facile aimantation. Les films ferromagnétiques peuvent également s'obtenir par d'autres méthodes: dépôt électrolytique, pulvérisation cathodique, réduction chimique du métal à partir d'une solution de sels, etc.

Les films ferromagnétiques minces présentent une structure en domaines telle qu'un seul domaine s'étend généralement sur toute l'épaisseur du film. Les parois des domaines sont perpendiculaires au support et « découpent » le film en un grand nombre de parties (jusqu'à 10^6 domaines par 1 cm^2).

Le renversement de l'aimantation des domaines dans les films ferromagnétiques minces est lié uniquement à la rotation du vecteur aimantation et non au déplacement des frontières des domaines, si bien que le temps de réorientation des moments magnétiques dans les films est très petit ($\sim 10^{-8}$ s). Les éléments en films minces peuvent donc être utilisés dans les mémoires des calculateurs électroniques et dans les amplificateurs à haute fréquence où une haute rapidité de réponse est exigée. Dans les cellules de mémoire, chaque domaine peut servir de porteur d'une unité d'information.

Comparés aux ferrites, les films ferromagnétiques minces présentent les avantages suivants: la compacité, la haute rapidité de réponse, la faible consommation d'énergie, la solidité et la stabilité thermique.

De nos jours, on utilise de plus en plus largement des aimants permanents à base de particules ferromagnétiques très fines (aimants constitués de poudres). Si la particule a des dimensions inférieures à une certaine valeur critique (pour Fe inférieures à 10^{-8} m), elle ne contient qu'un seul domaine et le renversement de son aimantation est lié à la rotation du vecteur aimantation qui se produit pour des intensités du champ extérieur beaucoup plus élevées que dans le cas du déplacement des frontières des domaines. C'est pourquoi les aimants constitués de poudres possèdent une force coercitive très élevée et un cycle d'hystérésis large; ils présentent aussi l'avantage de permettre de réaliser les pièces polaires des configurations les plus compliquées.

Magnons. — Il convient de signaler spécialement l'influence de la température sur la structure magnétique des corps ferromagnétiques. Lorsque la température s'élève, l'alignement parfait des moments magnétiques commence à être troublé. Pour $T < \frac{1}{4}\Theta_C$ ce phénomène a un caractère particulier.

Le défaut de parallélisme de deux moments magnétiques de spin provoqué par l'agitation thermique ne peut être local, car tous les moments de spin sont liés l'un à l'autre par les forces de l'interaction d'échange. La réorientation d'un des moments de spin entraîne une réorientation successive des moments voisins de sorte qu'une telle excitation du système peut se propager dans le cristal sous forme d'une

onde dite *de spin* de même que l'écart d'un des atomes du réseau par rapport à la position d'équilibre donne lieu au mouvement des ondes élastiques. Les ondes de spin se caractérisent elles aussi par une répartition déterminée suivant les fréquences, ce qui conduit à différentes branches d'oscillations selon le mode d'excitation. Les branches « acoustiques » sont excitées par des vibrations thermiques ou des champs magnétiques à haute fréquence de faible intensité, et les branches « optiques » par des quanta de rayonnement infrarouge.

L'énergie des ondes de spin est quantifiée si bien que ces ondes peuvent être considérées comme le mouvement de quasi-particules appelées *magnons* possédant une fréquence déterminée ω, une quasi-impulsion $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ et une énergie $\varepsilon = \hbar\omega$. La loi de dispersion ε (k) est définie par la structure magnétique du ferromagnétique. Les magnons obéissent à la statistique de Bose-Einstein (v. § 5.2).

Lorsque la température s'élève, le nombre de magnons croît proportionnellement à $T^{3/2}$, par conséquent, l'aimantation à saturation décroît suivant la loi des deux tiers de Bloch (fig. 7.20):

$$\frac{M_s(T)}{M_s(T=0)} = 1 - A\left(\frac{T}{\Theta_C}\right)^{3/2}. \qquad (7.73)$$

Ici, A est une constante dépendant de la nature de la substance.

Vu que la réorientation des moments de spin exige une dépense d'énergie, les magnons augmentent la capacité calorifique des corps ferromagnétiques. Leur contribution est surtout notable à basse température lorsque la capacité calorifique, due aux phonons et proportionnelle à T^3, décroît rapidement.

Résonance magnétique. — L'étude du comportement d'un corps solide dans un champ magnétique à haute fréquence constitue une branche autonome de la physique et ses résultats sont largement utilisés pour la détermination des propriétés des structures cristalline et électronique de la substance. Les différentes méthodes utilisées pour cette étude sont réunies par une idée commune: la substance à étudier est placée dans un champ magnétique statique $\mathcal{H}$ et en même temps est soumise à l'action d'un champ électromagnétique faible de fréquence ω. On observe, pour des valeurs déterminées de $\mathcal{H}$ et ω l'absorption résonnante par la substance de l'énergie à haute fréquence.

On distingue les principaux types suivants de résonance magnétique: la résonance diamagnétique (cyclotronique), la résonance magnétique nucléaire (RMN), la résonance paramagnétique électronique (RPE), la résonance ferromagnétique et la résonance antiferromagnétique.

La *résonance cyclotronique* (Dorfman, 1951) est liée au mouvement des électrons libres du corps qui suivent dans un champ magnétique statique des trajectoires fermées autour de la direction de $\mathcal{H}$ à la fréquence $\omega_c = eB_0/m_e$. Lorsque la fréquence du champ HF coïncide avec la fréquence ω_c, les électrons commencent, sous l'action de la composante électrique du champ électromagnétique, à accumuler de

l'énergie en décrivant dans ce cas une spirale à pas croissant comme dans un cyclotron. La condition nécessaire d'absorption de l'énergie par le corps est que le libre parcours moyen de l'électron doit être plus grand que la période d'oscillation du champ HF, sinon les électrons n'arriveront pas à accumuler de l'énergie entre deux collisions consécutives et la condition de synchronisme ne sera pas réalisée. Les fréquences de résonance cyclotronique correspondent à la gamme des ondes centimétriques ($\sim 10^4$ MHz). La réalisation de la résonance cyclotronique se heurte à des difficultés particulièrement grandes lors de l'étude des métaux, car la profondeur de pénétration du champ électromagnétique est dans ce cas très faible. La résonance ne peut être obtenue que si le vecteur est rigoureusement parallèle à la surface du métal.

Les méthodes de la *résonance paramagnétique électronique* (Zavoïsky, 1944), et de la *résonance magnétique nucléaire* (Parcell et Bloch, 1946) sont basées sur l'interaction des moments magnétiques de spin des électrons ou des noyaux avec un champ magnétique. L'énergie d'interaction entre un moment magnétique μ_a et un champ $\mathcal{H}$ est $U = -\mu_a \mathbf{B}_0 = -\mu_a \mathcal{H} B_0$. Comme la projection du moment magnétique sur la direction du champ est une grandeur quantifiée, l'énergie d'interaction ne peut prendre que des valeurs discrètes. Dans un champ magnétique, les niveaux d'énergies permises se décomposent suivant le nombre de projections possibles du moment magnétique et la différence entre les valeurs voisines de l'énergie est égale à $g\mu_B B_0$ pour le moment magnétique de l'électron et à $g\mu_N B_0$ pour le moment magnétique du noyau (μ_B et μ_N étant le magnéton de Bohr et le magnéton nucléaire respectivement). En l'absence de champ HF les moments magnétiques s'orientent de telle sorte que l'énergie de leur interaction avec le champ magnétique soit minimale. Le champ HF fournit une énergie supplémentaire et si l'on réalise la condition $\hbar\omega = g\mu_B B_0$ pour la résonance paramagnétique électronique ou $\hbar\omega = g\mu_N B_0$ pour la résonance magnétique nucléaire, l'orientation du moment magnétique peut varier si bien que l'électron ou le noyau passera à un niveau d'énergie plus haut. Lors de la transition inverse l'énergie excédentaire sera transférée au réseau (interaction spin-réseau), ce qui signifie qu'à la résonance le corps absorbe de l'énergie. La condition de résonance est réalisée soit en faisant varier $\mathcal{H}$ à fréquence ω constante, soit en faisant varier ω à l'intensité de champ constante. Pour des valeurs de l'intensité de champ $\mathcal{H}$ couramment utilisées, les fréquences de résonance paramagnétique électronique se situent dans la gamme de micro-ondes (10^3 à 10^4 MHz), alors que celles de résonance magnétique nucléaire sont généralement comprises entre 1 et 10 MHz car $\mu_B/\mu_N \approx 10^3$.

La situation qui se produit lors des *résonances ferromagnétique et antiferromagnétique* (Arkadiev, 1913) se complique par suite des actions mutuelles entre les moments magnétiques de spin qui conduisent à l'apparition d'un champ magnétique interne de forte in-

tensité dont l'induction B_{eff} est beaucoup plus grande que celle du champ extérieur. La condition de résonance s'écrit maintenant sous la forme $\hbar\omega = g\mu_B B_{eff}$ et les fréquences de résonance atteignent 10^4 à 10^5 MHz. Dans un champ magnétique il se crée des ondes de spin de $k = 0$, ce qui correspond à une précession, uniforme dans tout le volume, du vecteur aimantation autour de la direction de $\bar{\mathscr{H}}$. Dans le cas considéré ce ne sont pas des moments magnétiques distincts des électrons ou des noyaux qui oscillent mais tous les spins liés entre eux par les forces d'interaction d'échange, c'est-à-dire que les oscillations ont un caractère collectif. L'absorption résonnante qui intervient lorsque ω devient égale à la fréquence de précession est presque 10^3 fois plus forte que lors de la résonance paramagnétique électronique. La fréquence de résonance dépend de l'orientation du vecteur $\bar{\mathscr{H}}$ par rapport aux axes du cristal et de la structure en domaines de l'échantillon.

L'application des méthodes de résonance permet de déterminer la grandeur des moments magnétiques des électrons et des noyaux et comme la position et la forme des pointes de résonance sont affectées par des champs dus aux atomes voisins, le mécanisme physique du phénomène se complique et son interprétation permet de se faire une idée de la structure tant des molécules complexes distinctes que du cristal dans son ensemble.

CHAPITRE 8

INTRODUCTION À LA THÉORIE ÉLECTRONIQUE DU SOLIDE

§ 8.1. Bandes d'énergie dans un cristal

Les différences substantielles entre les propriétés électriques des corps solides s'expliquent par des particularités du comportement des électrons des atomes constituant le cristal. L'action mutuelle des atomes voisins conduit à la décomposition des niveaux d'énergie permis et à leur transformation en bandes d'énergie dont la structure conditionne en grande part les propriétés du cristal.

Equation de Schrödinger pour un cristal. — Une étude mathématique rigoureuse du comportement des électrons dans un solide exige de résoudre l'équation de Schrödinger pour un système d'électrons et de noyaux :

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi, \tag{8.1}$$

où Ψ est la fonction d'onde du système ; $\hat{H}$, l'hamiltonien tenant compte tant de l'énergie cinétique des électrons et des noyaux que de l'énergie potentielle d'interaction des particules l'une avec l'autre.

Cependant les notions fondamentales sur le spectre d'énergie peuvent s'obtenir également en considérant un schéma simplifié stationnaire, c'est-à-dire une sorte de cliché instantané du cristal dans lequel l'évolution temporelle du système n'est pas étudiée. Dans ce cas l'expression (8.1) se transforme en équation stationnaire de Schrödinger :

$$\hat{H}\Psi_0 = E_{\text{tot}}\Psi_0, \tag{8.2}$$

où E_{tot} est l'énergie totale du système de particules constituant le cristal ; Ψ_0, la fonction d'onde du système de particules dans l'état stationnaire, dépendant des coordonnées de tous les électrons et noyaux :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_j \Delta_j - \frac{\hbar^2}{2}\sum_\alpha \frac{1}{M_{a\alpha}}\Delta_\alpha + \frac{1}{2}\frac{1}{4\pi\varepsilon_r\varepsilon_0}\sum_j\sum_{\substack{k\\ j\neq k}}\frac{e^2}{r_{jk}} +$$

$$+U_1(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3, \ldots) + U_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \ldots, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3, \ldots). \tag{8.3}$$

Ici, m_e est la masse de l'électron ; $M_{a\alpha}$, la masse des atomes de l'espèce α ; Δ_j et Δ_α sont les opérateurs de Laplace ; $\mathbf{r}_1$, $\mathbf{r}_2$, $\mathbf{r}_3$, . . ., $\mathbf{R}_1$, $\mathbf{R}_2$, $\mathbf{R}_3$, . . ., les coordonnées des électrons et des noyaux ; r_{jk} la distance entre les j-ième et k-ième électrons ; U_1, U_2 l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux et entre les électrons et les noyaux.

Les trois premiers termes dans l'expression de l'hamiltonien $\hat{H}$ traduisent respectivement l'énergie cinétique des électrons et des noyaux ainsi que l'énergie potentielle d'interaction des électrons l'un avec l'autre. Le carré du module de la fonction d'onde $|\Psi_0|^2$ définit la densité de probabilité de la présence dans l'espace de tous les électrons et des noyaux du réseau.

La solution générale de l'équation (8.2) contenant près de 10^{22} variables étant actuellement impossible à trouver, on doit introduire certaines hypothèses simplificatrices.

1. Comme $M_{a\alpha} \gg m_e$ et, à l'état d'équilibre, les énergies cinétiques moyennes des électrons et des noyaux ont des valeurs d'un même ordre de grandeur, les vitesses des noyaux sont beaucoup plus petites que celles des électrons, on peut donc les négliger et considérer le comportement des électrons dans le champ d'un réseau de noyaux au repos (*approximation adiabatique*). Des phénomènes liés au mouvement des atomes ou des ions (diffusion, conduction ionique, etc.) ne peuvent pas être étudiés à l'approximation adiabatique.

2. L'énergie d'interaction d'un électron avec les autres électrons du réseau est remplacée par l'énergie d'interaction de l'électron avec un certain champ représentant le champ moyen dû aux autres électrons (*champ self-consistent* ou *autocongruent*). Ceci permet de ne pas étudier l'interaction de chaque paire d'électrons et de considérer le gaz électronique comme un système de particules indépendantes. La période du champ moyen des électrons est la même que celle du champ nucléaire. Ainsi le problème se ramène à étudier le comportement des électrons dans un certain champ de potentiel périodique $U(\mathbf{r})$ constitué par le champ des noyaux et le champ moyen des électrons et ayant une période égale à la constante du réseau (*approximation à électron unique*).

Les approximations adiabatique et monoélectronique permettent d'écrire l'équation de Schrödinger pour un seul électron du cristal sous la forme

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta + U(\mathbf{r})\right]\psi_0(\mathbf{r}) = E\psi_0(\mathbf{r}), \tag{8.4}$$

où $\psi_0(\mathbf{r})$ est la fonction d'onde de l'électron ; E, l'énergie de l'électron dans le réseau.

Comme il a été montré par Bloch, la fonction d'onde d'un électron dans un réseau périodique peut être cherchée sous la forme

$$\psi_0(\mathbf{r}) = \varphi(\mathbf{r})\, e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \tag{8.5}$$

où $\varphi(\mathbf{r})$ est une certaine fonction périodique dont la période est égale à la constante du réseau ; $\mathbf{k}$ le vecteur d'onde.

Une détermination exacte de la fonction U (r) se heurte à de grandes difficultés et pour l'analyse des lois fondamentales qui régissent le comportement des électrons dans le réseau on a recours à des modèles simplifiés. En particulier, on considère deux cas extrêmes possibles de l'interaction des électrons avec le réseau déterminés par les forces d'interaction des électrons avec les noyaux et par leur énergie cinétique. Dans l'*approximation du couplage faible*, on suppose que l'énergie potentielle d'interaction de l'électron avec le champ périodique du réseau est beaucoup plus petite que l'énergie cinétique de l'électron et que l'influence du réseau est analogue à une perturbation périodique de faible valeur apportée au mouvement des électrons libres. Il est évident qu'une telle approximation reflète le mieux possible le comportement des électrons de valence faiblement liés aux noyaux. L'*approximation du couplage fort* suppose au contraire que l'énergie d'interaction de l'électron avec le noyau est bien supérieure à l'énergie cinétique et que l'état de l'électron ne diffère que très peu de son état dans un atome isolé. Il s'agit donc des électrons des couches internes fortement liés aux noyaux du réseau.

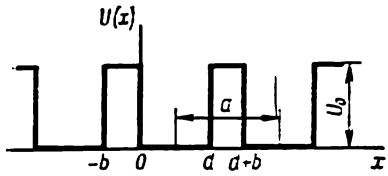


Fig. 8.1

Modèle de Kronig-Penney. — Le modèle le plus répandu d'un cristal utilisant l'approximation du couplage faible est celui de Kronig-Penney représentant une structure régulière de puits de potentiel carrés, c'est-à-dire un modèle du cristal unidimensionnel (fig. 8.1).

L'équation de Schrödinger pour le modèle unidimensionnel s'écrit sous la forme suivante:

$$\frac{d^2\psi_0}{dx^2} + \frac{2m_e}{\hbar^2}[E - U(x)]\psi_0 = 0. \tag{8.6}$$

En partant de (8.5), on cherche sa solution sous la forme

$$\psi_0(x) = \varphi(x)\, e^{ikx}, \tag{8.7}$$

où $\varphi(x) = \varphi(x + na)$.

Si l'on reporte (8.7) dans (8.6), on obtient l'équation par rapport à $\varphi(x)$:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} + 2ik\frac{d\varphi}{dx} + \frac{2m_e}{\hbar^2}[E - E_k - U(x)]\varphi = 0, \tag{8.8}$$

où $E_k = \hbar^2k^2/2m_e$. Pour la région $0 < x < d$, cette dernière équation a pour solution

$$\varphi_1 = Ae^{i(\alpha-k)x} + Be^{-i(\alpha+k)x}, \tag{8.9}$$

où $\alpha = (2m_eE/\hbar^2)^{1/2}$.

Dans la région $d < x < d + b$ sa solution est

$$\varphi_2 = Ce^{(\beta - ik)x} + De^{-(\beta + ik)x}. \tag{8.10}$$

Ici, $\beta = [2m_e (U_0 - E)/\hbar^2]^{1/2}$.

Pour déterminer les constantes A, B, C et D, il faut « raccorder » les solutions aux frontières des régions, c'est-à-dire assurer la continuité de la fonction φ et de sa dérivée $d\varphi/dx$ le long de la ligne de puits de potentiel. En outre, la condition de périodicité de période a doit être réalisée. On peut donc écrire un système d'équations

$$\left.\begin{aligned} &\varphi_1|_{x=0} = \varphi_2|_{x=0}, \\ &\left.\frac{d\varphi_1}{dx}\right|_{x=0} = \left.\frac{d\varphi_2}{dx}\right|_{x=0}, \\ &\varphi_1|_{x=d} = \varphi_2|_{x=-b}, \\ &\left.\frac{d\varphi_1}{dx}\right|_{x=d} = \left.\frac{d\varphi_2}{dx}\right|_{x=-b}, \end{aligned}\right\} \tag{8.11}$$

qui se transforme, après l'introduction des fonctions φ_1 et φ_2, en un système d'équations homogènes linéaires par rapport à A, B, C et D qui comporte des solutions non nulles si le déterminant du système

$$\frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha\beta} \operatorname{sh} \beta b \sin \alpha d + \operatorname{ch} \beta b \cos \alpha d - \cos k(d + b) = 0 \tag{8.12}$$

est nul.

Pour simplifier le problème supposons que les barrières de potentiel aux frontières des puits possèdent la forme de la fonction delta, c'est-à-dire faisons tendre b vers zéro tout en augmentant indéfiniment U_0 mais de telle sorte que le produit $U_0 b$ reste constant. Dans ce cas la largeur de chaque puits de potentiel deviendra égale à la constante du réseau et la condition (8.12) prendra la forme

$$P \frac{\sin \alpha a}{\alpha a} + \cos \alpha a = \cos ka, \tag{8.13}$$

où

$$P = \lim_{\substack{b \to 0 \\ U_0 \to \infty}} \frac{\beta^2 db}{2}.$$

La solution de l'équation (8.13) donnant la valeur de α liée à l'énergie E de l'électron permet de déterminer la fonction E (k) pour un électron dans le réseau cristallin.

La courbe traduisant le premier membre de l'équation (8.13) est représentée sur la fig. 8.2. Comme le second membre de cette équation ne peut pas être en valeur absolue supérieur à l'unité ($|\cos ka| \leqslant 1$), cette équation ne peut avoir une solution que pour des valeurs de αa pour lesquelles la fonction représentée à la fig. 8.2 se situe dans les limites de -1 à $+1$. Ces régions des valeurs permises de αa et donc des valeurs permises de l'énergie sont représentées en gras.

Ainsi la solution de l'équation de Schrödinger pour un réseau périodique conduit à la division de tout le spectre d'énergie des électrons en régions de valeurs permises de l'énergie (*bandes d'énergie permises*) qui sont alternées avec des régions de valeurs interdites (*bandes d'énergie interdites*). Puisque la longueur des tronçons permis

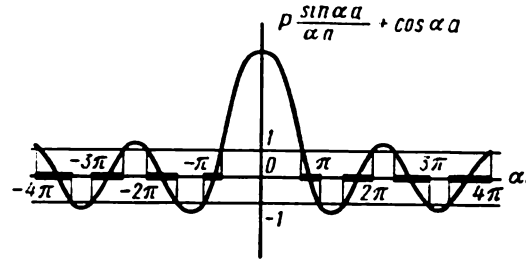


Fig. 8.2

augmente lorsque αa augmente (v. fig. 8.2), on peut affirmer que plus haut est disposée une bande d'énergie permise, plus grande est sa largeur.

La ligne de puits de potentiel carrés est un des modèles simplifiés possibles du cristal. On peut, par exemple, supposer que la distribution $U(x)$ ait une forme sinusoïdale mais dans ce cas aussi le

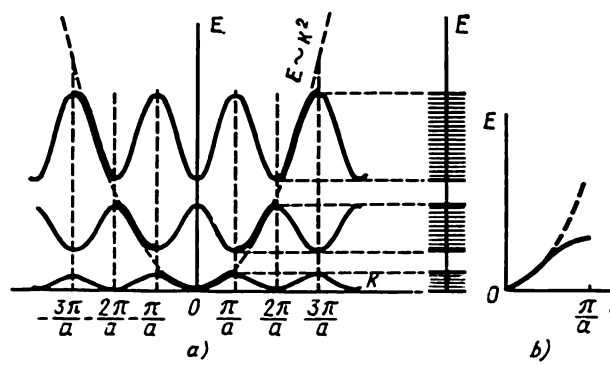


Fig. 8.3

spectre d'énergie aura une structure en bandes. Dans la fig. 8.3, *a*, les courbes en gras traduisent la fonction E (k) pour un électron placé dans une structure périodique unidimensionnelle. On peut considérer avec une approximation suffisante que sur chacun des tronçons cette fonction suit une loi cosinusoïdale. Les lignes en traits interrompus montrent l'allure de la même fonction pour un électron libre. Le graphique montre que pour $k = n\pi/a$ ($n = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \ldots$) la fonction E (k) présente une discontinuité, ce qui signifie l'existence de bandes d'énergie interdites.

On peut montrer, par analogie avec les ondes thermiques se propageant dans le cristal, que l'apparition des bandes d'énergie interdites est liée à la réflexion des ondes électroniques sur un réseau cristallin périodique. A de faibles vitesses des électrons correspondent les grandes longueurs d'onde de de Broglie bien supérieures à la constante du réseau. De telles ondes se propagent « sans s'apercevoir » du réseau, si bien que le comportement des électrons dans la partie inférieure de la bande d'énergie est analogue à celui des électrons libres. Au fur et à mesure que la vitesse augmente, la longueur d'onde de l'onde électronique devient comparable à la constante du réseau et lorsque la condition $2a \sin \theta = n\lambda$ est réalisée, les ondes électroniques se réfléchissent sur les plans atomiques. En effet, compte tenu de ce que $k = 2\pi/\lambda$ la condition $k = n\pi/a$ peut s'écrire sous la forme $n\lambda = 2a$, ce qui n'est rien d'autre que la condition de Bragg de réflexion des ondes pour un angle d'incidence de 90°. Il en résulte deux types d'ondes stationnaires qui ont des énergies différentes et correspondent aux frontières supérieure et inférieure de la bande interdite. L'impulsion moyenne des ondes stationnaires et donc l'impulsion de l'électron aux frontières des bandes d'énergie est nulle. La variation de l'impulsion de l'électron dans le réseau en fonction de k est représentée sur la fig. 8.4. La fonction $p = \hbar k$ pour un électron libre est montrée par la ligne en traits interrompus.

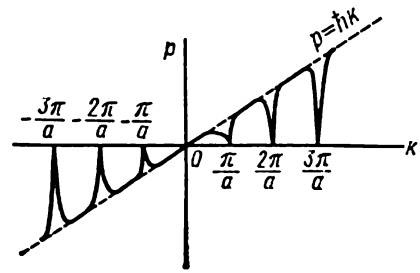


Fig. 8.4

Les frontières des bandes d'énergie permises sont déterminées par la valeur de la constante du réseau qui peut varier d'une direction cristallographique à l'autre. C'est pourquoi une région d'énergies interdites pour des électrons se déplaçant suivant l'une des directions dans le cristal peut se trouver permise pour des électrons se déplaçant suivant une autre direction. On dit que dans ce cas il y a recouvrement des bandes d'énergie qui peut conduire à l'absence de bandes d'énergie interdites dans le cristal.

Approximation du couplage fort. — A cette approximation on cherche la solution de l'équation (8.4) sous forme d'une combinaison linéaire de solutions pour un atome isolé et on étudie l'influence que le recouvrement mutuel des fonctions d'onde des électrons des atomes voisins a sur le spectre d'énergie. Comme le montre le calcul, l'interaction d'échange conduit à la fission des niveaux d'énergie d'un atome isolé et à la formation des bandes d'énergie dans les limites desquelles l'énergie varie en fonction du nombre d'ondes suivant une loi périodique. L'intégrale d'échange se détermine par le degré d'interpénétration des couches électroniques, de sorte que la largeur des

bandes d'énergie plus hautes correspondant à des électrons des couches périphériques excède la largeur des bandes plus basses.

Dans un atome isolé, chaque niveau d'énergie est *dégénéré*, c'est-à-dire qu'à une même valeur de l'énergie correspondent plusieurs états quantiques différents. L'énergie ne dépend pas des nombres quantiques magnétique et de spin, elle se détermine uniquement par les nombres quantiques principal et orbital, ce qui signifie que le nombre d'états quantiques correspondant à une même valeur de l'énergie (*multiplicité de dégénérescence*) est égal à $2(2l+1)$. L'interaction d'échange lève la dégénérescence par rapport au nombre quantique magnétique. Chaque niveau se décompose en $(2l+1)$ sous-niveaux dont chacun peut contenir, en vertu du principe de Pauli, tout au plus des électrons ayant des spins opposés.

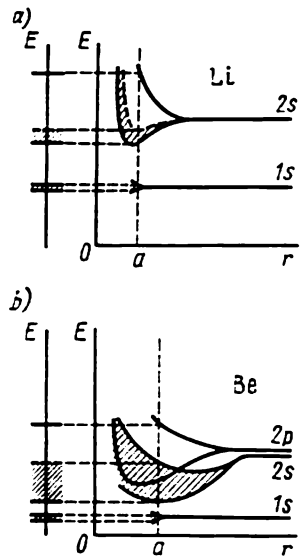


Fig. 8.5

Le recouvrement des fonctions d'onde des atomes voisins donne lieu à des passages réciproques des électrons d'un atome à l'autre. La probabilité pour que les électrons puissent franchir par effet tunnel les barrières de potentiel séparant les atomes s'en trouve nettement accrue. La réduction du temps de présence d'un électron dans les limites d'un atome conduit à son tour à l'élargissement des niveaux d'énergie et à leur transformation en bandes d'énergie comme il résulte de la relation d'incertitude $\Delta E \approx \hbar/\Delta t$. Pour les niveaux de basse énergie (couches électroniques internes) les fonctions d'onde des atomes adjacents ne se recouvrent pratiquement pas et la durée de vie de l'électron dans l'atome $\Delta t \approx 10^{-8}$ s est incomparablement plus grande que pour des électrons des couches externes (10^{-15} s), si bien que la largeur des bandes de basse énergie ne diffère pratiquement pas des niveaux des atomes isolés ($\sim 10^{-7}$ eV) et alors que la largeur des bandes supérieures est de l'ordre de plusieurs électrons-volts. Les fig. 8.5, *a* et *b* montrent la variation de la largeur des bandes d'énergie dans les atomes Li et Be en fonction de la distance entre noyaux (*a* étant la constante du réseau).

La réunion de N atomes en un réseau cristallin lève également la *dégénérescence de permutation* qui consiste en ce que dans N atomes isolés il existe N niveaux d'énergie identiques qui peuvent être occupés par les électrons. L'échange d'électrons dans le réseau lève la dégénérescence et provoque la décomposition du niveau en N sous-niveaux (sinon le principe de Pauli ne serait pas observé lors de l'échange d'électrons). La levée de la dégénérescence par rapport au

nombre quantique magnétique et de la dégénérescence de permutation fait apparaître dans chaque bande d'énergie du cristal $(2l+1)N$ niveaux d'énergie situés l'un près de l'autre et capables de contenir $2(2l+1)N$ électrons. Le degré de remplissage des bandes d'énergie par les électrons prédétermine le caractère des propriétés électriques du cristal.

Ainsi les deux approximations permettent de conclure que le spectre d'énergie des électrons dans un cristal est constitué par des bandes d'énergie permises alternées avec des bandes d'énergie interdites et que chacune des bandes permises ne peut contenir qu'un nombre d'électrons rigoureusement déterminé.

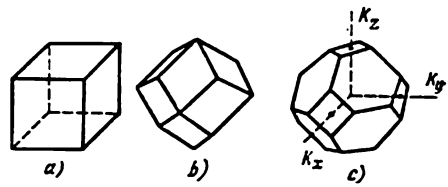


Fig. 8.6

Si l'on tient compte du fait que la concentration des atomes dans un métal est de l'ordre de 10^{28} m^{-3}, il se trouve que pour une largeur de la bande d'énergie de 10 eV l'espacement des niveaux est de $10/10^{28} = 10^{-27}$ eV, c'est-à-dire près de 10^{25} plus faible que l'énergie d'agitation thermique kT. C'est pourquoi au point de vue de l'excitation de l'électron par des forces extérieures la bande d'énergie permise peut être considérée comme une bande quasi continue. La nature discrète des niveaux d'énergie n'est prise en compte que lors du calcul de la distribution des électrons suivant les valeurs possibles des énergies avec observation du principe de Pauli (chaque niveau d'énergie est occupé par deux électrons tout au plus).

Zones de Brillouin. — Dans le modèle unidimensionnel du cristal, les domaines de variation du nombre d'ondes k correspondant aux frontières des bandes d'énergie permises étaient déterminés par l'expression $k = n\pi/a$. Ces domaines sont appelés *zones de Brillouin*. A la première zone de Brillouin correspond l'intervalle $-\pi/a < k < \pi/a$, à la deuxième, l'intervalle $-2\pi/a < k < -\pi/a$ et $\pi/a < k < 2\pi/a$, et ainsi de suite. Dans un cristal à trois dimensions, les zones de Brillouin déterminent les intervalles de variation du vecteur d'onde **k** dans les limites des valeurs permises de l'énergie. Les frontières des zones sont des surfaces fermées dans le système de coordonnées k_x, k_y, k_z (*dans l'espace* **k**). C'est le lieu géométrique des points caractérisant les valeurs du vecteur d'onde pour lesquelles la fonction E (**k**) présente une discontinuité et des bandes d'énergies interdites apparaissent. La forme des surfaces est déterminée par les conditions de réflexion de Bragg des ondes électroniques sur les plans atomiques, c'est-à-dire par le type de symétrie de la structure cristalline. Pour un réseau cubique simple, la première zone de Brillouin a la forme d'un cube d'arête égale à $\pi/2a$, pour les autres réseaux les formes des zones sont beaucoup plus compliquées. La fig. 8.6 montre à titre d'exemple les formes de la première zone de

Brillouin pour des réseaux cubiques simple (a), centré (b) et à faces centrées (c).

La forme générale de la fonction d'onde $\psi_0(x)$ (8.7) reste inchangée lorsque le nombre d'ondes k est remplacé par $k + n2\pi/a$, car la fonction $e^{i\frac{2\pi}{a}nx}$ est une fonction périodique de période égale à la constante du réseau a. Une telle substitution laisse inchangés la forme de la solution de l'équation de Schrödinger et le spectre d'énergie, ce qui signifie que la fonction E (k) est périodique, de période égale à $n2\pi/a$. Sur la fig. 8.3, a, la fonction E (k) est extrapolée périodiquement. dans les limites des zones de Brillouin correspondantes, à d'autres zones, y compris à la première. Maintenant, pour étudier les particularités de la structure en bandes il suffit d'examiner la seule première zone de Brillouin qui s'appelle dans ce cas *zone réduite*. Dans le schéma des zones réduites la fonction E (k) est une fonction multivalente présentant pour $k = 0$ un minimum pour des zones impaires et un maximum pour des zones paires.

Dans un cristal tridimensionnel ayant des constantes du réseau le long des trois axes égales à a_1, a_2 et a_3 respectivement, les frontières des zones de Brillouin se déterminent par les conditions $k_x = n_1\pi/a_1$, $k_y = n_2\pi/a_2$, $k_z = n_3\pi/a_3$ ($n = \pm 1$; ± 2, . . .), alors que les dimensions par exemple de la première zone dans l'espace **k** le long des trois axes sont de $2\pi/a_1$, $2\pi/a_2$, $2\pi/a_3$ respectivement, c'est-à-dire que la zone réduite de Brillouin est égale à 2π fois la maille élémentaire du réseau cristallin réciproque (les vecteurs $\mathbf{b}_1$, $\mathbf{b}_2$ et $\mathbf{b}_3$ figurant dans la formule (7.2) ont pour longueurs respectives $1/a_1$, $1/a_2$ et $1/a_3$).

Dans des cristaux réels, la fonction E (k) est nettement plus compliquée, ce qui s'explique par des particularités de la structure périodique du réseau. En particulier, les maximums et les minimums de la fonction E (k) ne correspondent pas nécessairement au centre ou aux frontières des zones de Brillouin.

§ 8.2. Mouvement des électrons dans un cristal

Le mouvement de l'électron dans un cristal sous l'action d'un champ électrique extérieur $\mathscr{E}$ diffère nettement du mouvement d'un électron libre. Le fait est que dans le cristal l'électron est soumis non seulement à l'action du champ extérieur mais encore à des forces s'exerçant de la part du réseau cristallin. Néanmoins, pour décrire le comportement d'un électron du cristal dans un champ extérieur il est commode de représenter l'équation du mouvement sous la même forme que pour un électron libre, c'est-à-dire sous la forme de la deuxième loi de Newton pour la force extérieure.

La vitesse de l'électron dans le cristal peut être représentée par la vitesse de groupe v_{gr} du paquet d'ondes. De par la définition on a

$$v_{gr} = d\omega/d\mathbf{k}. \tag{8.14}$$

En y portant $\omega = E/\hbar$, on obtient

$$v_{gr} = \frac{1}{\hbar}\frac{dE}{dk}. \tag{8.15}$$

Pendant le temps dt l'électron parcourt un chemin $v_{gr}\,dt$, si bien que le travail effectué par les forces de champ extérieur sur cet intervalle a pour valeur

$$dE = e\mathcal{E}v_{gr}dt. \tag{8.16}$$

Si l'on reporte (8.15) dans (8.16), on obtient

$$\hbar\frac{dk}{dt} = e\mathcal{E}. \tag{8.17}$$

Dérivons v_{gr} par rapport au temps

$$\frac{dv_{gr}}{dt} = \frac{1}{\hbar}\frac{d^2E}{dk^2}\frac{dk}{dt}$$

et remplaçons dk/dt conformément à l'expression (8.17)

$$\frac{dv_{gr}}{dt} = \frac{d^2E}{dk^2}\frac{e\mathcal{E}}{\hbar^2}. \tag{8.18}$$

Après la substitution $F = e\mathcal{E}$ et

$$m^* = \frac{\hbar^2}{d^2E/dk^2} \tag{8.19}$$

la dernière égalité se ramène à la forme

$$F = m^*\frac{dv_{gr}}{dt}.$$

On a obtenu finalement l'équation du mouvement de l'électron dans le cristal sous la forme de l'écriture de la loi de Newton mais en remplaçant la masse par une certaine grandeur m^* définie par l'égalité (8.19) et appelée *masse effective*. La masse effective tient compte de l'influence que les forces d'interaction de l'électron avec le réseau cristallin ont sur le caractère de son mouvement, mais à la différence de la masse ordinaire, elle ne peut pas servir de mesure de l'inertie. L'introduction de la notion de masse effective est justifiée du fait qu'en attribuant à l'électron la masse m^*, on peut le considérer comme étant libre et donc décrire son mouvement par les formules valables pour un électron libre sans tenir compte de l'influence due au champ périodique du cristal.

Si la fonction E (k) est anisotrope dans l'espace, la masse effective est un tenseur de composantes

$$m^*_{ij} = \frac{\hbar^2}{d^2E/dk_i\,dk_j}, \tag{8.20}$$

où i et j sont des coordonnées cartésiennes.

En pratique, on se sert de la masse effective scalaire en prenant la moyenne du tenseur de masse sur les éléments diagonaux.

Pour un électron libre non soumis à l'action des forces exercées par le réseau on a $E = p^2/2m_e = \hbar^2 k^2/2m_e$. En introduisant cette expression dans (8.19), on obtient $m^* = m_e$, c'est-à-dire que la masse effective d'un électron libre est égale à sa masse ordinaire.

La valeur de la masse effective peut être mesurée par la méthode de la résonance cyclotronique étant donné que la fréquence cyclotronique pour un électron dans le solide $\omega_c = eB_0/m^*$. En faisant varier la direction du champ magnétique statique et en mesurant ω_c, on peut déterminer les composantes du tenseur de masse effective, ce qui permet d'estimer la structure de bandes du cristal.

La masse effective de l'électron subit de brusques variations dans les limites de la bande d'énergie. On peut s'en assurer sur l'exemple de la première zone de Brillouin (v. fig. 8.3, *b*). Pour $k = 0$ c'est-à-dire sur le bord inférieur de la bande, $E \sim k^2$ et $m^* = m_e$. Lorsque k augmente, la fonction E (k) commence à s'écarter de la forme quadratique, la masse m^* s'accroît et devient infiniment grande au point d'inflexion de la courbe E (k). L'existence d'une valeur infiniment grande de la masse effective signifie que l'électron n'acquiert aucune accélération sous l'action de la force extérieure. Dans des cristaux réels, la masse effective m^* ne peut prendre une valeur infiniment grande que dans une direction déterminée, dans les autres directions sa valeur est finie. Lorsqu'on passe par le point d'inflexion, la masse effective varie brusquement de $+\infty$ à $-\infty$ et reste ensuite négative jusqu'à la frontière supérieure de la bande. Le signe négatif de la masse effective signifie que l'électron est accéléré dans une direction opposée à la force qui s'exerce sur lui de la part du champ extérieur, car l'action du réseau excède celle des forces du champ extérieur.

Supposons qu'une bande d'énergie soit complètement remplie par les électrons et éliminons un électron situé sur l'un des niveaux supérieurs de cette bande. L'élimination de l'électron négatif et donc la libération du niveau qu'il occupait est équivalente à l'apparition dans cette bande d'une charge positive égale en grandeur à la charge de l'électron. La place de l'électron arraché peut être remplie par un électron voisin, ce qui correspond au déplacement de la charge positive sur une nouvelle place. Du fait que l'électron est accéléré dans le sens opposé au champ extérieur (dans le haut de la bande d'énergie $m^* < 0$), la charge positive qui se déplace dans le sens opposé à l'électron se comporte comme une particule de masse effective positive.

On peut donc conclure que l'état quantique non occupé par l'électron dans le haut de la bande d'énergie est équivalent à une particule de charge positive $+e$ et de masse effective positive égale en valeur absolue à la masse effective de l'électron qui occupait cet état quantique avant d'en être arraché. Une telle particule désignée sous le nom de *trou* joue un grand rôle dans la conductibilité électrique des

solides. Il convient de souligner que le trou n'est pas une nouvelle particule réelle de charge positive mais une particule fictive, équivalent de mouvement des électrons dans le haut d'une bande d'énergie. On peut cependant négliger ce fait lors des calculs et considérer que les trous sont des particules réelles chargées positivement et pouvant se déplacer dans les solides.

La structure complexe des bandes d'énergie fait apparaître dans certains corps des trous de deux espèces dont les masses effectives sont nettement différentes. C'est ainsi par exemple que dans le germanium il existe en plus des trous ordinaires de $m^* \approx 0{,}28\ m_e$ encore près de 2,5 % de trous « légers » de $m^* \approx 0{,}044\ m_e$.

§ 8.3. Métaux, diélectriques, semi-conducteurs

Remplissage des bandes d'énergie par les électrons. — Suivant leur conductivité électrique les corps solides peuvent se ranger conventionnellement en trois groupes: les diélectriques ou isolants ($\sigma < 10^{-7}$ à 10^{-8} S/m), les conducteurs ($\sigma > 10^{6}$ à 10^{7} S/m) et les semi-conducteurs, c'est-à-dire les substances dont la conductivité occupe une place intermédiaire entre celles des diélectriques et des conducteurs. Les différences substantielles entre les propriétés électriques des corps sont dues aux particularités de leur structure de bandes d'énergie.

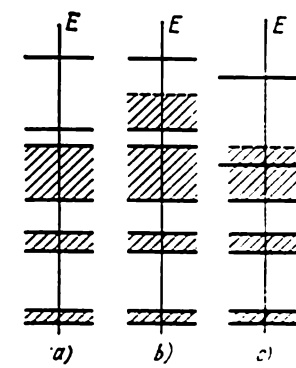


Fig. 8.7

La réunion de N atomes en un réseau cristallin conduit à la formation dans chaque bande permise de $(2l + 1)\,N$ niveaux d'énergie, car chaque bande peut contenir tout au plus $2\,(2l + 1)\,N$ électrons. En même temps, le nombre d'électrons dans un cristal se détermine par leur nombre dans N atomes, de plus, en vertu des principes de la statistique, les électrons se trouvant dans l'état normal, non excité, tendront à occuper des niveaux avec l'énergie la plus faible. C'est ainsi que se trouveront occupés $zN/2$ niveaux énergétiques inférieurs, z étant le nombre d'électrons dans un atome. La fig. 8.7 montre comment les électrons peuvent remplir les bandes d'énergie permises. Suivant le type de remplissage des bandes on peut distinguer trois classes différentes de substances.

La première classe réunit les substances qui possèdent des bandes d'énergie permises soit complètement remplies par les électrons, soit non remplies, « vides » (fig. 8.7, *a*). Comme exemple on peut indiquer le cristal NaCl contenant N ions Na^+ et N ions Cl^-. Chaque ion Na^+ contient deux électrons dans l'état $1s$, deux électrons dans l'état $2s$ et six électrons dans l'état $2p$, de sorte que le nombre total d'électrons

dans N ions est égal à $10N$. En même temps, les bandes $1s$, $2s$ et $2p$ du sodium contiennent $2N \sum_j (2l_j + 1) = 2N\,[(2 \cdot 0 + 1) + (2 \cdot 0 + 1) + (2 \cdot 1 + 1)] = 10N$ électrons, si bien que toutes ces bandes d'énergie seront complètement remplies. Une situation analogue s'observe pour le chlore. Chaque ion Cl^- contient deux électrons dans chacun des états $1s$, $2s$ et $3s$ et six électrons dans chacun des états $2p$ et et $3p$, c'est-à-dire au total 18 électrons, et comme les bandes $1s$, $2s$, $2p$, $3s$ et $3p$ peuvent contenir au total $18N$ électrons, elles seront saturées. Dans l'état normal, non excité, la bande suivante (bande $3s$ pour le sodium) ne contient pas d'électrons et est séparée de la bande supérieure remplie par une distance énergétique de ~ 8 eV.

Dans les substances de deuxième classe (fig. 8.7, *b*), la bande supérieure occupée par les électrons n'est remplie que partiellement. Les représentants typiques de telles substances sont les métaux alcalins. L'électron de valence de l'atome Na est dans l'état $3s$ et lorsque N atomes de Na sont réunis en un cristal, la bande $3s$ peut comprendre $2N$ électrons tandis que le nombre total d'électrons est égal à N de sorte que la bande $3s$ ne sera remplie qu'à moitié. La fig. 8.5, *a* montre le diagramme des énergies d'un autre métal alcalin, du lithium (les parties des bandes remplies par les électrons sont hachurées).

Enfin, on peut ranger dans une troisième classe les substances dont la bande supérieure complètement remplie se recouvre avec la bande suivante libre en formant ainsi une bande unique partiellement remplie (fig. 8.7, *c* et 8.5, *b*). C'est ainsi par exemple que dans le cuivre la bande remplie $3d$ se recouvre avec la bande $4s$ remplie à moitié et avec la bande $4p$ « vide » en formant une bande unique partiellement remplie dans laquelle la frontière supérieure des niveaux remplis se situe un peu plus haut que le bord supérieur de la bande $3d$. Les principales substances de troisième classe sont avant tout les éléments du IIe groupe du Tableau périodique.

Influence de la structure de bandes d'énergie sur la conductibilité électrique. — En l'absence de champ électrique extérieur, la répartition des électrons dans le solide est symétrique par rapport aux composantes de l'impulsion orientées dans des sens opposés et l'impulsion résultante des électrons est nulle. Le champ électrique tend à modifier la symétrie de la répartition par augmentation du nombre d'électrons dont l'impulsion est dirigée suivant le vecteur force agissant sur les électrons. Or, c'est ici que commencent à se manifester les particularités de la structure de bandes qui déterminent la possibilité ou l'impossibilité de changement de symétrie de répartition des électrons suivant les impulsions et donc la possibilité ou l'impossibilité d'apparition d'une impulsion résultante non nulle, ce qui correspond à la superposition au mouvement désordonné des électrons d'un mouvement d'ensemble (d'une dérive).

L'augmentation de l'impulsion des électrons le long d'une direction quelconque est liée à la croissance de leur énergie et à leur

passage à des niveaux plus énergétiques. Pourtant dans les substances de première classe le passage des électrons à des niveaux plus élevés sous l'effet du champ électrique ne peut pas s'effectuer car les bandes permises, libre et remplie, sont séparées par une bande interdite dont la largeur est beaucoup plus grande que l'énergie acquise par l'électron sur le libre parcours. En effet, le libre parcours moyen de l'électron entre deux collisions consécutives est égal à $\sim 10^{-8}$ m et l'énergie reçue par l'électron dans un champ d'intensité de 10^4 V/m est de l'ordre de 10^{-4} eV, alors que la largeur de la bande interdite se mesure par plusieurs électrons-volts. Ainsi dans les substances à bandes d'énergie complètement remplies le mouvement d'ensemble des porteurs de charge est impossible et de telles substances sont des *isolants* (*diélectriques*).

Dans les substances de deuxième et troisième classes, du fait que leurs bandes sont quasi continues les électrons situés dans des bandes partiellement remplies peuvent augmenter leur énergie et participer au mouvement d'ensemble sous l'effet des champs même infimes. Ainsi l'existence d'une bande partiellement remplie transforme le corps en un *conducteur de l'électricité* (*métal*).

Dans les substances de première classe, si la largeur de la bande interdite située entre la bande supérieure permise complètement remplie et la bande inférieure permise vide n'est pas grande, une partie des électrons peuvent, sous l'effet de l'agitation thermique même à la température ordinaire, franchir la bande interdite et passer dans la bande vide et donc participer à la conductibilité électrique. De telles substances sont dites *semi-conducteurs*. On convient d'admettre que dans les semi-conducteurs la largeur de la bande interdite n'excède pas 3 eV, alors que dans les diélectriques elle peut atteindre jusqu'à 10 eV. La bande remplie supérieure des semi-conducteurs et des diélectriques est appelée *bande de valence* et la bande permise non remplie qui la suit est appelée *bande de conduction*. Dans les métaux, ces deux termes sont attribués à la bande partiellement remplie.

Semi-conducteurs intrinsèques et extrinsèques. — Un semi-conducteur chimiquement pur, ne contenant pas d'impuretés, est appelé *semi-conducteur intrinsèque*. Il est pourtant pratiquement impossible de réaliser un réseau cristallin exempt de toute impureté. De surcroît, dans des cristaux réels la structure régulière du réseau est troublée par divers défauts de sorte que les semi-conducteurs intrinsèques à l'état pur se rencontrent rarement. Dans la majorité écrasante des cas on a affaire à des *semi-conducteurs dopés* ou *extrinsèques* qui se caractérisent par la présence dans le réseau d'atomes d'impureté et de défauts d'autres types.

La résolution de l'équation de Schrödinger pour un cristal comportant des défauts et donc caractérisé par des perturbations locales de la périodicité fait apparaître des fonctions ψ_0 dont les valeurs ne sont différentes de zéro qu'aux endroits des défauts. Le diagramme principal des bandes d'énergie reste inchangé, mais il y a apparition

d'états électroniques localisés et de niveaux d'énergie localisés additionnels (*niveaux d'impureté*). Lorsque les électrons occupent de tels niveaux, ils se concentrent autour des défauts et cessent donc de se déplacer dans le cristal. Dans le diagramme énergétique, qui traduit la variation de l'énergie en fonction d'une coordonnée spatiale, les niveaux d'énergie des impuretés sont figurés par des traits courts. Les niveaux d'énergie des atomes d'impureté peuvent se situer dans les limites des bandes remplies du cristal principal ou (ce qui a lieu plus souvent) dans les bandes interdites. Lorsque la concentration en atomes d'impureté est élevée, leur influence mutuelle se manifeste par la décomposition des niveaux d'impuretés et la formation des bandes d'énergie des impuretés.

Suivant le type d'atomes d'impureté et de substance du cristal on distingue deux types de semi-conducteurs extrinsèques. Leur

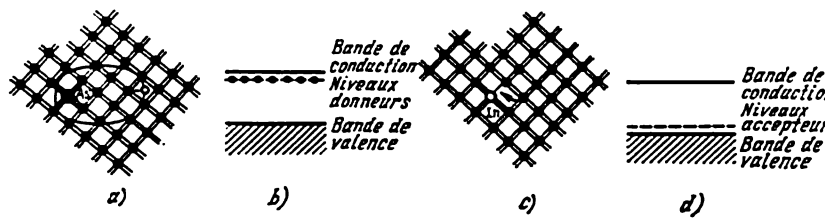


Fig. 8.8

formation peut être illustrée par l'exemple suivant. Supposons que dans le réseau du germanium de valence quatre sont introduits les atomes d'un élément du cinquième groupe du Tableau périodique, de l'arsenic par exemple (fig. 8.8, *a*). Chaque atome de germanium est lié à quatre atomes les plus proches par les forces de liaison covalente en affectant pour l'établissement de chaque liaison un de ses quatre électrons de valence. La substitution de l'atome d'arsenic de valence cinq à un des atomes de germanium conduit à ce qu'un des électrons de l'atome d'impureté ne participe pas à l'établissement des liaisons covalentes et reste sur une orbite elliptique autour de l'ion d'impureté en entourant au cours de son mouvement plusieurs atomes du réseau. L'influence du réseau sur la description de son mouvement se traduit par le fait que la masse de l'électron doit être remplacée par la masse effective et que dans l'expression donnant la force de son interaction avec l'ion d'impureté on doit introduire la permittivité relative du germanium $\varepsilon_r = 16$. Il en résulte une diminution de ε_r^2 fois de l'énergie d'interaction et donc une croissance considérable des dimensions de l'orbite. Il suffit maintenant de communiquer au cinquième électron d'arsenic une énergie de l'ordre de 0,01 eV pour l'arracher à l'atome et le transformer en un électron libre participant à la conductibilité électrique du cristal. Ainsi, au point de vue de la théorie des bandes, à l'atome d'arsenic correspond l'apparition d'un niveau d'énergie localisé situé dans la bande

interdite à environ 0,01 eV en dessous de la bande de conduction (fig. 8.8, *b*). Les niveaux d'impureté de l'arsenic sont remplis par des électrons qui peuvent, sous l'action d'une excitation extérieure, passer dans la bande de conduction. Les niveaux d'impureté à partir desquels les électrons peuvent être excités dans la bande de conduction sont appelés *niveaux donneurs* (d'électrons) et le semi-conducteur correspondant est dit *semi-conducteur de type n*.

L'introduction des atomes d'indium trivalent dans le réseau du germanium conduit à la formation d'un autre type de semi-conducteur dopé. Trois électrons de valence ne peuvent pas assurer les liaisons covalentes avec quatre atomes de germanium de sorte qu'une des liaisons reste incomplète. Pourtant un des atomes de germanium peut céder son électron de valence pour combler cette liaison (fig. 8.8, *c*) ; le trou qui se manifeste dans l'atome de germanium peut être comblé par l'électron d'un atome voisin et ainsi de suite. Le trou est donc mobile et peut se déplacer à l'intérieur du réseau. La substitution des atomes d'indium aux atomes de germanium fait apparaître dans le diagramme énergétique des niveaux d'énergie localisés, non occupés, au voisinage de la bande de valence (à une distance d'environ 0,01 eV) qui peuvent être remplis par les électrons sous l'effet d'une excitation extérieure. La conductibilité électrique est assurée par les trous qui se forment dans la bande de valence (fig. 8.8, *d*). Les niveaux d'impureté qui peuvent être occupés par les électrons de la bande de valence sont appelés *niveaux accepteurs* (d'électrons) et le semi-conducteur correspondant est dit *semi-conducteur de type p*.

Les niveaux d'impureté peuvent se situer aussi bien près de la bande de conduction ou de la bande de valence (*niveaux peu profonds*) que loin des frontières de ces bandes (*niveaux profonds*), de plus, un même type d'atomes d'impureté peut donner lieu à plusieurs niveaux profonds. Une augmentation importante de la concentration des atomes d'impureté peut conduire au recouvrement de la bande d'énergie des impuretés avec la bande permise si bien que l'ionisation de l'impureté n'exige pratiquement aucune dépense d'énergie.

§ 8.4. Etats électroniques particuliers dans les cristaux

Niveaux de Tamm. — Les cristaux ont une étendue finie et la présence de la surface trouble la périodicité rigoureuse des atomes. Il en résulte une modification de la structure des bandes au voisinage de la surface du cristal et l'apparition de niveaux d'énergie localisés supplémentaires près de la surface, dans la bande interdite. Tamm en est arrivé à cette conclusion en étudiant une ligne de longueur finie de puits de potentiel rectangulaires (modèle de Kronig-Penney) aux extrémités de laquelle la hauteur des barrières de potentiel varie par rapport aux barrières à l'intérieur de la ligne. Dans un cristal tridimensionnel, les *niveaux de Tamm* se décomposent

pour former une bande superficielle et les fonctions d'onde des électrons se trouvant aux niveaux superficiels décroissent suivant une loi exponentielle à partir de la frontière du cristal, de sorte que les électrons ne peuvent s'éloigner de la frontière qu'à une distance non supérieure à la constante du réseau. Le nombre de niveaux de Tamm est comparable au nombre d'atomes superficiels et est égal à environ 10^{19} par 1 m^2 de surface. Ceci est très inférieur à la densité volumique d'atomes si bien que la structure en bandes du cristal reste, dans son ensemble, inchangée.

En plus des niveaux de Tamm, le diagramme énergétique des cristaux réels contient dans la bande interdite des niveaux localisés, donneurs ou accepteurs, produits par les atomes superficiels des impuretés. Les niveaux énergétiques superficiels jouent un rôle notable dans les phénomènes se déroulant au contact entre un semi-conducteur et un métal ou un autre semi-conducteur ainsi que dans des dispositifs à semi-conducteurs en film mince (v. § 9.7).

Pièges. — Les diagrammes énergétiques des cristaux réels contiennent dans la bande interdite un grand nombre de niveaux d'énergie localisés liés aux défauts du réseau cristallin et capables de capter les électrons ou les trous, c'est-à-dire de les empêcher de participer à la conductibilité électrique. Les pièges pour les électrons dans le voisinage de la bande de conduction et pour les trous dans le voisinage de la bande de valence sont appelés *centres* (*niveaux*) *de piégeage* ou *de capture*. Dans le cas des excitations thermiques faibles ils peuvent effectuer de multiples échanges de porteurs de charge avec la bande de conduction ou la bande de valence respectivement.

En plus des centres de capture il existe des niveaux situés plus près du milieu de la bande interdite et capables de maintenir les électrons jusqu'à l'instant où ils se recombinent avec les trous. Un électron de la bande de conduction capté par un tel piège passe au bout d'un certain temps à un niveau libre dans la bande de valence; le piège sert donc de centre de recombinaison des électrons et des trous.

Centres *F* et *V*. — Dans les cristaux ioniques, les défauts du réseau cristallin, liés à l'apparition de lacunes d'ions positifs ou négatifs, provoquent une perturbation localisée de la neutralité électrique et produisent un excès de charge positive ou négative à l'endroit de la lacune. Les nœuds vacants du réseau deviennent donc des pièges pour les électrons ou les trous. De tels défauts peuvent affecter diverses formes mais les plus répandus sont les centres *F*, *F'* et *V*.

On entend par *centre F* un électron capté par un nœud à charge négative qui apparaît par exemple lors du chauffage d'un sel dans des vapeurs de métaux alcalins. Dans les *centres F'* un nœud vacant capte deux électrons. Le chauffage d'un sel dans des vapeurs d'haloïdes fait apparaître des nœuds vacants à charge positive capables de capter des trous et de former des *centres V* dans le cristal.

Les électrons et les trous se trouvent dans les puits de potentiel

produits par le champ des ions qui entourent les lacunes et donc occupent des niveaux d'énergie discrets et peuvent être excités sous une action extérieure (des quanta de rayonnement par exemple) et passer à des niveaux plus énergétiques et même s'arracher à l'endroit de localisation et devenir des porteurs de charges libres.

Les centres F et V peuvent prendre naissance également sous l'action des rayons X, des rayons gamma, de la lumière, lors de l'électrolyse, etc. Puisqu'ils déterminent la bande d'absorption de la lumière dans le domaine du visible (centres F) et dans l'ultraviolet (centres V), on les appelle souvent *centres de couleur* ou *de coloration*. La concentration des centres de couleur peut atteindre 10^{25} à 10^{27} m^{-3}. Les centres F' et V sont moins stables que les centres F, ils ne le sont qu'aux basses températures.

Quasi-particules de solide. — Un système physique contenant un grand nombre de particules dont le réseau cristallin est un cas particulier est soumis à l'action perturbatrice continue de la part des forces extérieures qui résultent de l'interaction entre le réseau et le milieu environnant. Un état faiblement excité du cristal peut être décomposé en excitations élémentaires se propageant le long du réseau et présentant des propriétés analogues à celles des particules, c'est-à-dire possédant une énergie et une impulsion. Un changement de l'état excité du cristal peut se décrire comme une variation de leurs paramètres (énergie, impulsion, moment de spin) résultant des collisions entre les *quasi-particules*. L'appellation de *quasi-particule* souligne sa différence d'avec les particules ordinaires, car les quasi-particules sont le résultat de l'interaction d'un grand nombre de particules réelles et sans cette interaction elles n'existent pas (phonons, magnons) ou se transforment en particules ordinaires (électrons par exemple).

Nous avons déjà décrit l'état excité d'un cristal à l'aide de *phonons* dans le cas des vibrations thermiques des atomes couplés et à l'aide de *magnons* dans les systèmes de moments de spin couplés. Un *électron* et un *trou* qui se déplacent à l'intérieur d'un cristal et perturbent son système d'atomes peuvent être considérés eux aussi comme des quasi-particules dont les propriétés diffèrent nettement de celles des électons libres.

Remarquons que l'impulsion des quasi-particules de solide peut être déterminée à une quantité près, proportionnelle au vecteur du réseau réciproque, on introduit donc, pour décrire le comportement d'une quasi-particule, la notion de *quasi-impulsion*. Indiquons encore trois types de quasi-particules: les *excitons*, les *polarons* et les *plasmons*, qui jouent un rôle important dans l'étude des phénomènes physiques se déroulant dans les solides.

Excitons. — On entend par exciton une excitation élémentaire, électriquement neutre, dans le cristal due à l'apparition d'une paire électron-trou liés l'un à l'autre. Si l'énergie d'excitation d'un électron de la bande de valence est inférieure à la largeur de la bande interdite, cet électron ne peut passer dans la bande de conduction

mais il peut s'éloigner de l'atome tout en restant lié par les forces d'attraction au trou formé. La paire électron-trou liés l'un à l'autre peut se déplacer à l'intérieur du cristal, mais étant électriquement neutre, elle ne produit pas de courant électrique. En même temps, une telle paire possède, comme toute autre quasi-particule, une énergie et une impulsion. Le mouvement des excitons assure un transfert d'énergie dans le réseau.

L'énergie d'un exciton est quantifiée et se caractérise par une combinaison de nombres quantiques discrets, les niveaux excitoniques se situent dans la bande interdite (fig. 8.9) et ne sont pas localisés,

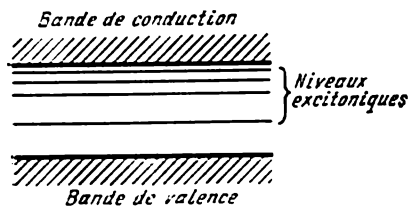


Fig. 8.9

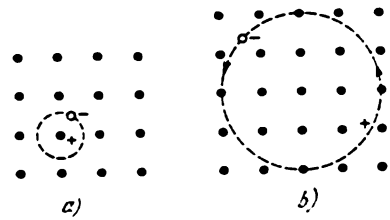


Fig. 8.10

car l'état excitonique correspond à l'excitation du cristal tout entier. Une augmentation de l'énergie d'un exciton s'accompagne du passage à des niveaux d'énergie plus élevés. Lorsque l'énergie devient suffisamment grande, il se produit la destruction de la paire électron-trou avec l'apparition d'un électron libre dans la bande de conduction et d'un trou libre dans la bande de valence.

La formation de l'état excitonique est influencée pour une large part par la valeur de la force de liaison entre l'électron et le trou. On peut distinguer deux modèles différents correspondant à deux cas extrêmes assez bien étudiés théoriquement qui sont l'exciton de Frenkel et l'exciton de Wannier-Mott.

L'*exciton de Frenkel* est constitué par une paire électron-trou fortement liés et situés dans les limites d'un seul nœud du réseau (fig. 8.10, *a*), si bien que pour la description de l'état excitonique on peut se servir des fonctions d'onde des atomes isolés ou des molécules. Il se forme en règle générale dans les cristaux moléculaires à forte liaison moléculaire pour laquelle l'interaction avec d'autres molécules peut être considérée comme une faible perturbation.

Le mouvement d'un exciton n'est pas un déplacement des charges mais un transfert de l'excitation le long du réseau. L'électron de l'atome excité passe à l'état non excité, alors que l'énergie qui se libère est transférée, par l'interaction résonnante des moments dipolaires instantanés des atomes, à un atome voisin qui passe à son tour à l'état excité.

L'*exciton de Wannier-Mott*, qui s'observe le plus souvent dans les semi-conducteurs, se caractérise par une forte distance entre

l'électron et le trou (fig. 8.10, *b*), beaucoup plus grande que la constante du réseau (dans le germanium, le rayon moyen de l'exciton est égal à 14 nm). L'énergie de liaison est dans ce cas bien faible et dépend de l'interaction d'un très grand nombre de molécules, c'est-à-dire de la permittivité électrique de la substance. L'électron et le trou tournent en synchronisme autour d'un centre de masse commun suivant une orbite dont le rayon se détermine par le nombre quantique principal de l'état excitonique. Le spectre d'énergie de cet exciton est analogue à celui d'un atome d'hydrogène.

Au cours de son mouvement désordonné dans le cristal l'exciton peut interagir avec d'autres quasi-particules ou avec les défauts du réseau. Il en résulte une variation de son énergie et de sa quasi-impulsion. L'état excitonique peut se détruire par suite des collisions. Ceci conduit soit à la formation d'un électron libre et d'un trou, soit à l'émission d'un photon avec le transfert de l'excès d'énergie au réseau. La durée de vie moyenne d'un exciton est de l'ordre de 10^{-8} à 10^{-2} s. Un exciton en mouvement peut également être capté par un des nœuds ou des défauts du réseau et se fixer dans leur région. Les excitons peuvent également se réunir ensemble en formant des molécules ou des ions excitoniques.

Les niveaux excitoniques ont une influence notable sur le spectre d'absorption ainsi que sur les phénomènes liés au transfert d'énergie d'excitation dans le cristal.

Polarons. — Des électrons ou des trous en mouvement dans le cristal déplacent par leur champ les ions de noms contraires dans des sens opposés et polarisent par là même le cristal, ce qui fait varier à son tour les conditions de mouvement des électrons et des trous. La déformation du réseau qui en résulte fait naître un puits de potentiel qui maintient l'électron (trou) dans la région de polarisation localisée, par conséquent, l'énergie d'un tel système est quantifiée et les niveaux d'énergie se situent dans la bande interdite en dessous du bas de la bande de conduction. Une charge en mouvement et une région de polarisation qui se déplace avec elle représentent une quasi-particule appelée *polaron*. Un polaron se caractérise par une forte masse effective (plusieurs centaines de fois plus grande que la masse de l'électron) et donc par une faible mobilité.

L'énergie d'un polaron étant inférieure à celle d'un électron libre, dans un millieu où la polarisation est nulle ainsi que dans certaines substances, par exemple, dans les oxydes de métaux de transition et dans les semi-conducteurs, les électrons de conduction se trouvent précisément dans l'état de polaron. Les polarons constitués d'un électron et d'un trou peuvent former un système de deux polarons liés, c'est-à-dire un exciton « polaronique ».

Plasmons. — Les forces d'interaction coulombienne décroissent assez lentement avec la distance si bien que pratiquement tous les électrons de conduction sont liés entre eux. Le gaz électronique dans le cristal peut donc devenir le siège des oscillations collectives (du plasma) dont le quantum a été appelé *plasmon*.

La fréquence du mode fondamental des oscillations de plasma c'est-à-dire la *fréquence de plasma* ω_p peut se déterminer de la façon suivante. Si l'on suppose que par suite d'un certain phénomène aléatoire les électrons à concentration n soient déplacés d'une distance x par rapport au réseau, l'équation du mouvement de chaque électron s'écrira sous la forme

$$m_e \frac{d^2x}{dt^2} = -e\mathcal{E} = -e\frac{P}{\varepsilon_0} = -\frac{e^2n}{\varepsilon_0}x, \tag{8.21}$$

où $P = enx$ est l'intensité de polarisation qui apparaît lors du déplacement des électrons par rapport aux ions et provoque la création d'un champ électrique $\mathcal{E}$ qui tend à faire revenir le gaz électronique à la position d'équilibre par rapport aux ions.

L'expression (8.21) mise sous la forme

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{e^2n}{m_e\varepsilon_0}x = 0 \tag{8.22}$$

est l'équation d'un oscillateur harmonique de fréquence

$$\omega_p = \left(\frac{e^2n}{m_e\varepsilon_0}\right)^{1/2}. \tag{8.23}$$

La fréquence ω_p est de l'ordre de 10^{16} s^{-1}. L'énergie d'un plasmon dans les divers solides est comprise entre 3 et 30 eV, de sorte qu'une excitation thermique des oscillations de plasma est impossible à réaliser. Pour les exciter il est nécessaire qu'un flux d'électrons d'énergies suffisamment élevées pénètre dans le réseau cristallin. Dans ce cas, en se déplaçant à l'intérieur du cristal, chaque électron peut exciter successivement plusieurs plasmons.

Les valeurs élevées de l'énergie des plasmons s'expliquent par le fait que les oscillations de plasma résultent d'un mouvement corrélé d'un grand nombre d'électrons. Les électrons oscillant à la fréquence de plasma se déplacent si rapidement qu'ils « ne ressentent pas » le champ périodique du réseau et l'expression (8.23) fait intervenir la masse d'un électron libre et non la masse effective.

Dans les semi-conducteurs, deux modes d'oscillations de plasma peuvent avoir lieu. Le mode haute fréquence se détermine par l'oscillation de tous les électrons de valence, alors que le mode basse fréquence ne fait intervenir que les électrons de la bande de conduction. Dans ce dernier cas on a

$$\omega_p' = \left(\frac{e^2n}{m_n^*\varepsilon_r\varepsilon_0}\right)^{1/2}. \tag{8.24}$$

Ici, n est la concentration des électrons dans la bande de conduction ; m_n^* la masse effective. La valeur de $\hbar\omega_p'$ est de l'ordre de 0,01 eV.

Le long de la frontière entre un métal et un diélectrique peuvent s'exciter et se propager des plasmons de surface ayant une énergie inférieure à celle des plasmons de volume. Leur fréquence dépend de la géométrie de la surface et des propriétés du matériau considéré.

Si la permittivité relative du diélectrique est ε'_r, la fréquence des plasmons de surface s'exprime par

$$\omega_{ps} \approx \frac{\omega_p}{(1+\varepsilon'_r)^{1/2}}. \tag{8.25}$$

Dans le cas où le métal est recouvert d'une mince couche diélectrique d'épaisseur L, la relation entre ω_{ps} et ω_p est de la forme

$$\omega_{ps} = \omega_p \left[\frac{\varepsilon'_r + \operatorname{th}(kL)}{2\varepsilon'_r + (1+\varepsilon'^2_r)\operatorname{th}(kL)} \right]^{1/2}, \tag{8.26}$$

où k est le nombre d'ondes du plasmon de volume.

Quand $kL \gg 2$, $\operatorname{th}(kL) \to 1$ et l'expression (8.26) se réduit à (8.25). Pour la surface de séparation d'avec le vide, $\omega_{ps} \approx \omega_p/\sqrt{2}$. L'étude des plasmons de surface permet d'obtenir une information sur la permittivité électrique et l'épaisseur de la couche non conductrice recouvrant le métal (l'épaisseur d'un oxyde par exemple).

§ 8.5. Statistique des électrons dans les solides

Densité d'états quantiques dans une bande d'énergie. — La densité d'états quantiques des porteurs de charge, c'est-à-dire le nombre d'états permis de mouvement par intervalle d'énergie unité, ne peut être déterminée exactement que près des frontières des bandes permises où l'énergie varie en fonction de l'impulsion suivant une loi quadratique: $E = p^2/2m^*$. Le nombre d'états dans l'espace des impulsions compris dans l'intervalle de p à $(p + dp)$ par unité de volume (compte tenu des spins) est donné par l'expression

$$g(p)\,dp = 2\,\frac{4\pi p^2\,dp}{h^3}. \tag{8.27}$$

Si l'on y introduit $p = (2m^*E)^{1/2}$ et $dp = (m^*/2E)^{1/2}\,dE$, on obtient le nombre d'états dans l'intervalle d'énergie de E à $(E + dE)$:

$$g(E)\,dE = \frac{4\pi}{h^3}(2m^*)^{3/2}E^{1/2}\,dE. \tag{8.28}$$

Dans le cas où la masse effective des porteurs de charge est anisotrope, m^* figurant dans cette expression doit être remplacée par la *masse effective* dite *de densité d'état* $m^*_d = (m^*_1 m^*_2 m^*_3)^{1/3}$, où m^*_1, m^*_2 et m^*_3 sont les valeurs principales du tenseur de masse effective.

Les énergies des électrons dans le bas de la bande de conduction et celles des trous dans le haut de la bande de valence se décrivent par les expressions

$$\left.\begin{aligned} E &= E_c + (p^2/2m^*_n), \\ E &= E_v - (p^2/2m^*_p), \end{aligned}\right\} \tag{8.29}$$

où E_c, E_v sont les énergies correspondant au niveau inférieur de la bande de conduction et au niveau supérieur de la bande de valence

respectivement ; m_n^* et m_p^* les masses effectives d'un électron dans la bande de conduction et d'un trou dans la bande de valence.

En tenant compte des expressions (8.28) et (8.29), on peut écrire la densité d'états quantiques des électrons dans la bande de conduction et les trous dans la bande de valence sous la forme suivante :

$$\left.\begin{aligned} g(E) &= \frac{4\pi}{h^3}(2m_n^*)^{3/2}(E-E_c)^{1/2}, \\ g(E) &= \frac{4\pi}{h^3}(2m_p^*)^{3/2}(E_v-E)^{1/2}. \end{aligned}\right\} \qquad (8.30)$$

La courbe $g(E)$ dans les limites de la bande permise est représentée sur la fig. 8.11. Dans les parties O-a et b-c de cette courbe la fonction $g(E)$ se décrit par les formules (8.30), alors que dans la partie

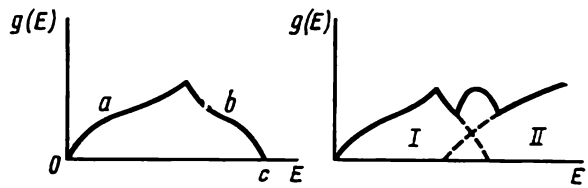


Fig. 8.11

centrale de la bande l'allure exacte de la courbe $g(E)$ est inconnue. Sur la même figure 8.11, à droite, on voit la courbe $g(E)$ dans le cas du recouvrement de deux bandes permises.

Pour déterminer le nombre de porteurs de charges libres, il convient d'examiner la distribution des électrons selon leur énergie, définie par le produit de la densité d'états quantiques $g(E)$ par la fonction $f(E)$ qui indique le degré de remplissage des états permis par les électrons :

$$n(E)\,dE = g(E)\,f(E)\,dE. \qquad (8.31)$$

Ici, $n(E)\,dE$ est le nombre d'électrons, par unité de volume, dont les énergies sont comprises entre E et $(E + dE)$.

Distribution des électrons selon leurs énergies dans un métal. La concentration des électrons dans la bande de conduction d'un métal est supérieure à 10^{28} m^{-3}, le nombre d'électrons est donc comparable au nombre d'états quantiques permis. Dans le métal, les électrons de conduction forment un gaz fortement dégénéré si bien que pour la détermination de $n(E)\,dE$ figurant dans la formule (8.31) il convient de faire usage de la distribution de Fermi-Dirac :

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{kT}}+1}, \qquad (8.32)$$

où E_F est l'énergie de Fermi ou le potentiel chimique (énergie libre du système rapportée à un électron).

En tenant compte de la forme de la fonction de Fermi-Dirac (v. fig. 5.3), on peut décrire la répartition des électrons selon leurs énergies dans la bande de conduction par la courbe de la fig. 8.12. Pour $T = 0$, tous les niveaux d'énergie sont occupés par les électrons jusqu'à un certain niveau E_{F0} (niveau de Fermi). Lorsque la température s'élève, une partie des électrons passent à des niveaux supérieurs à E_{F0}, la frontière de droite de la fonction $n(E)$ devient floue et le nombre d'états nouvellement occupés ne diffère notablement de zéro que pour $E - E_{F0} < 3kT \ll E_{F0}$, c'est-à-dire que l'agitation thermique excite seulement une partie insignifiante des électrons. Dans ces conditions la position du niveau de Fermi, défini pour $T > 0$ comme un niveau pour lequel $f(E) = 1/2$, dépend faiblement de la température.

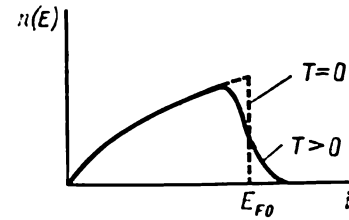


Fig. 8.12

La position du niveau de Fermi par rapport au bas de la bande de conduction peut être déterminée à partir de l'expression

$$E_F = E_{F0}\left[1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{E_{F0}}\right)^2\right], \tag{8.33}$$

où

$$E_{F0} = E_F\,|_{T=0} = \frac{(3\pi^2\hbar^3 n)^{2/3}}{2m_n^*} \tag{8.34}$$

(n étant la concentration des électrons dans la bande de conduction).

Comme $E_{F0} \approx 5$ eV et $kT \ll E_{F0}$, la position du niveau de Fermi dans les métaux dépend uniquement de la concentration des électrons libres et ne varie pratiquement pas lorsque la température augmente.

Surface de Fermi. — Les propriétés anisotropes du réseau cristallin influent sur la valeur de l'énergie de Fermi E_F qui dépend de la direction de mouvement des électrons. Aussi, pour tenir compte de la non-équivalence des différentes directions dans le cristal, construit-on une *surface de Fermi* qui est une surface isoénergétique dans l'espace des quasi-impulsions décrite par l'équation $E(\mathbf{p}) = C^{te} = E_F$ et séparant pour $T = 0$ les régions d'états d'énergie occupés et libres dans le métal.

Dans le cas général, la surface de Fermi présente une forme compliquée et ne correspond pas aux zones de Brillouin, cependant elle est pourvue de centre de symétrie et périodique, sa période étant égale à celle du réseau réciproque. Le long de certaines directions la surface de Fermi peut occuper incomplètement la zone de

Brillouin (semi-conducteurs de type p) ou sortir de ses limites (ce qui correspond à l'apparition des électrons de conduction). La fig. 8.13 montre les frontières de la zone de Brillouin et la surface de Fermi pour le cuivre.

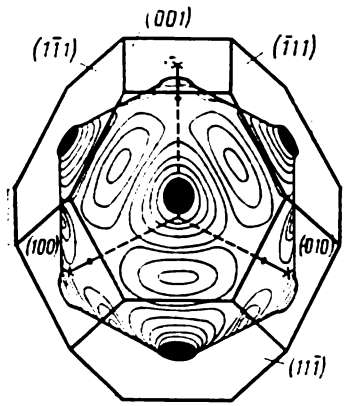


Fig. 8.13

Semi-conducteurs dégénérés et non dégénérés. — Si la concentration des électrons dans la bande de conduction ou des trous dans la bande de valence est beaucoup inférieure au nombre d'états permis, la probabilité que deux particules se trouvent dans un même état quantique est faible si bien que pour la description de leur comportement on peut ne pas tenir compte du principe de Pauli et utiliser la statistique de Maxwell-Boltzmann. On dit dans ce cas que le semi-conducteur est *non dégénéré*. Pourtant, dans des semi-conducteurs fortement dopés, la concentration des porteurs de charge est si élevée que l'emploi de la statistique de Maxwell-Boltzmann cesse d'être justifié. Un semi-conducteur dans lequel le comportement des porteurs de charges libres se décrit à l'aide de la statistique de Fermi-Dirac est dit *dégénéré*.

Comme il a été montré au chap. 5, la condition de passage au gaz électronique non dégénéré est la réalisation de l'inégalité $\exp\left(\frac{E-E_F}{kT}\right) \gg 1$ pour laquelle la distribution de Fermi-Dirac se réduit à celle de Maxwell-Boltzmann. On peut montrer que cette condition se ramène à son tour à l'inégalité $\frac{n}{2}\left(\frac{h^2}{2\pi m^* kT}\right)^{3/2} \ll 1$, c'est-à-dire que la dégénérescence se détermine par la concentration des porteurs de charges libres et par la température. A la température ordinaire, la concentration des porteurs de charges doit être nettement inférieure à 10^{25} m^{-3} pour qu'un semi-conducteur puisse être considéré comme non dégénéré. La concentration des porteurs de charges dans les semi-conducteurs ne dépasse généralement pas 10^{18} à 10^{24} m^{-3}, mais dans des semi-conducteurs fortement dopés elle peut atteindre 10^{27} m^{-3}.

Notons que, la concentration des électrons dans la bande de conduction d'un métal étant supérieure à 10^{28} m^{-3}, la dégénérescence du gaz électronique ne peut être levée que pour $T > 7 \cdot 10^4$ K, de sorte que dans les métaux le gaz électronique est toujours dégénéré.

Concentration des porteurs de charges dans les semi-conducteurs intrinsèques. — Pour déterminer la concentration des électrons dans la bande de conduction d'un semi-conducteur intrinsèque il faut intégrer l'expression (8.31) entre les énergies correspondant aux

limites de cette bande. Dans le cas d'un gaz électronique non dégénéré on peut se servir de la statistique de Maxwell-Boltzmann :

$$n = \int_{E_c}^{E_2} n(E)\,dE = \int_{E_c}^{E_2} g(E)\,f(E)\,dE =$$

$$= \int_{E_c}^{E_2} \frac{4\pi}{h^3}(2m_n^*)^{3/2}(E - E_c)^{1/2}\,e^{-\frac{E-E_F}{kT}}\,dE. \quad (8.35)$$

Puisque le terme exponentiel sous le signe somme décroît rapidement avec l'énergie, la limite supérieure peut être remplacée par ∞, si bien que l'intégration donne

$$n = N_c e^{-\frac{E_c - E_F}{kT}}, \quad (8.36)$$

où $N_c = 2\left(\frac{2\pi m_n^* kT}{h^2}\right)^{3/2}$ est la *densité effective d'états dans la bande de conduction.*

Un calcul analogue effectué pour les trous dans la bande de valence donne

$$p = N_v e^{-\frac{E_F - E_v}{kT}}, \quad (8.37)$$

où $N_v = 2\left(\frac{2\pi m_p^* kT}{h^2}\right)^{3/2}$ est la *densité effective d'états dans la bande de valence* (remarquons qu'en calculant la concentration des trous on doit utiliser au lieu de $f(E)$ la fonction $1 - f(E)$ qui détermine la probabilité qu'un niveau d'énergie ne soit pas occupé par un électron et décrit par conséquent la statistique des trous). A la température ordinaire on a pour le germanium $N_c = 10^{25}$ m^{-3}, $N_v = 6 \times \times 10^{25}$ m^{-3}.

A l'équilibre, la concentration des électrons dans la bande de conduction est égale à celle des trous dans la bande de valence ($n = p$). Cette circonstance permet de déterminer la position du niveau de Fermi. En égalant entre elles les expressions (8.36) et (8.37), on obtient

$$E_F = \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{3}{4}kT \ln \frac{m_p^*}{m_n^*}. \quad (8.38)$$

A $T = 0$, $E_F = E_{F0} = (E_c + E_v)/2$, c'est-à-dire que le niveau de Fermi se situe au milieu de la bande d'énergie interdite. Lorsque la température s'élève, le niveau de Fermi s'approche de la bande de conduction, car en règle générale $m_p^* > m_n^*$. Ce déplacement est en général peu important, mais dans l'antimoniure d'indium $m_p^*/m_n^* \approx 10$ et à $T > 450$ K le niveau de Fermi passe dans la bande

de conduction, or le semi-conducteur devient dégénéré. En reportant (8.38) dans (8.36) on obtient

$$n = p = (N_c N_v)^{1/2} e^{-\frac{\Delta E_g}{2kT}}. \qquad (8.39)$$

où $\Delta E_g = E_c - E_v$ est la largeur de la bande interdite.

Pour le germanium, la largeur de la bande interdite $\Delta E_g = 0{,}72$ eV et la concentration des porteurs de charges à la température ordinaire $n = p \approx 10^{19}$ m^{-3}. Pour le silicium on a respectivement $\Delta E_g = 1{,}21$ eV et $n = p \approx 10^{16}$ m^{-3}.

Concentration des porteurs de charges dans les semi-conducteurs extrinsèques. — La concentration des électrons dans la bande de conduction d'un semi-conducteur extrinsèque de type n se détermine avant tout par la concentration des atomes d'impureté, car l'énergie d'activation est considérablement plus petite dans un semi-conducteur extrinsèque que dans un semi-conducteur intrinsèque ($\Delta E_d \ll \Delta E_g$). A basse température, ce sont justement les niveaux donneurs qui fournissent des électrons à la bande de conduction et ce n'est qu'aux températures suffisamment élevées que peut commencer le passage des électrons depuis la bande de valence. Des raisonnements analogues à ceux développés plus haut permettent de conclure que pour $T = 0$ le niveau de Fermi d'un semi-conducteur dopé se situe au milieu entre les niveaux donneurs et le bas de la bande de conduction.

L'élévation de la température conduit à l'excitation thermique des impuretés et au passage vers la bande de conduction des électrons fixés aux niveaux donneurs. La concentration des électrons croît suivant la loi

$$n = (N_d N_c)^{1/2} e^{-\frac{\Delta E_d}{2kT}}, \qquad (8.40)$$

où N_d est la concentration des niveaux donneurs ; ΔE_d la différence d'énergie entre le bas de la bande de conduction et un niveau donneur (*énergie d'activation*).

Lorsque la température s'élève encore, les niveaux donneurs commencent à s'épuiser progressivement, de sorte que le comportement du semi-conducteur extrinsèque devient analogue à celui d'un semi-conducteur intrinsèque dans lequel les électrons arrivant dans la bande de conduction proviennent de la bande de valence [formule (8.39)] et le niveau de Fermi se situe au milieu de la bande interdite.

La position du niveau de Fermi peut se déterminer d'une façon plus rigoureuse à partir de la condition d'électroneutralité d'un corps non chargé qui indique que la charge résultante est nulle dans toute partie du volume. Pour un semi-conducteur dopé, ceci signifie que la concentration des électrons n dans la bande de conduction vaut la somme de la concentration des trous p dans la bande de valence et de la concentration des ions positifs donneurs N_d^+. Si l'on

tient compte du fait que $N_d^+ = N_d - n_d$, n_d étant la concentration des électrons occupant les niveaux donneurs, la condition de neutralité électrique peut s'écrire sous la forme $n = p + (N_d - n_d)$. En y portant les expressions donnant les concentrations des électrons et des trous et en tenant compte des fonctions de distribution, on obtient une équation par rapport au niveau de Fermi qui peut être résolue pour des cas particuliers. A basse température

$$E_F = E_c - \frac{\Delta E_d}{2} + kT \ln \left[\frac{N_d h^3}{2 (2\pi m_n^* kT)^{3/2}} \right]^{1/2}. \qquad (8.41)$$

Le troisième terme au second membre de cette expression change de signe lorsque la température devient suffisamment élevée, c'est pourquoi le niveau de Fermi, qui se situe à $T = 0$ de $\Delta E_d/2$ en dessous de la bande de conduction, commence, lorsque la température augmente, à se déplacer d'abord vers la bande de conduction et ensuite vers la bande de valence. Les fig. 8.14 et 8.15, *a* montrent les variations en fonction de la température de la concentration des électrons dans la bande de conduction et de la position du niveau de Fermi.

La partie *a-b* de la fig. 8.14 correspond à l'augmentation de la

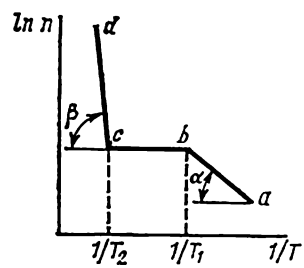


Fig. 8.14

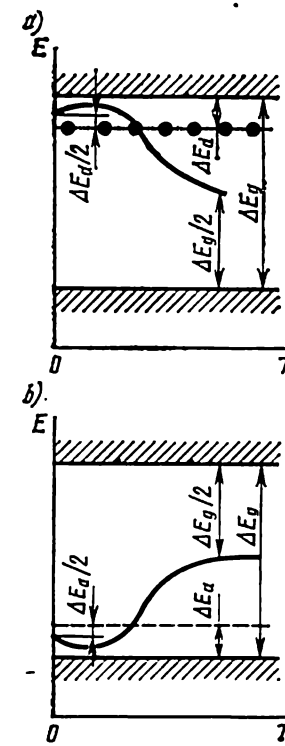


Fig. 8.15

concentration des électrons de conduction aux frais des impuretés donatrices. A $T_1 = \frac{\Delta E_d}{k \ln (N_c/N_d)}$ (température de saturation), tous les électrons des niveaux donneurs passent dans la bande de conduction et la croissance du nombre de porteurs de charge cesse, car l'énergie d'agitation thermique est insuffisante pour faire passer les électrons de la bande de valence dans la bande de conduction.

Dans ce cas $n = N_d$. La concentration des électrons n ne commence à croître qu'aux températures plus élevées $\left(T_2 = \frac{\Delta E_g}{k \ln (N_c N_v / N_d^2)}\right)$, lorsque les électrons de la bande de valence peuvent franchir la bande interdite et passer dans la bande de conduction comme ceci se produit dans un semi-conducteur intrinsèque (partie *c-d*). On a respectivement $\operatorname{tg} \alpha = \Delta E_d / 2k$ et $\operatorname{tg} \beta = \Delta E_g / 2k$.

L'examen du comportement des trous dans les semi-conducteurs de type p conduit à des dépendances analogues. La concentration des trous dans la bande de valence s'exprime par

$$p = (N_a N_c)^{1/2} e^{-\frac{\Delta E_a}{2kT}}, \tag{8.42}$$

où N_a est la concentration des niveaux accepteurs; ΔE_a la différence d'énergie entre un niveau accepteur et la bande de valence (énergie d'activation).

Pour $T = 0$, le niveau de Fermi se situe au milieu entre les niveaux accepteurs et le niveau supérieur de la bande de valence. Lorsque la température augmente, il se déplace d'abord vers la bande de valence et puis vers le milieu de la bande interdite (fig. 8.15, *b*).

En plus des *porteurs de charge majoritaires* qui sont les électrons dans des semi-conducteurs de type n et les trous dans des semi-conducteurs de type p, il existe toujours un certain nombre de *porteurs de charge minoritaires*: de trous dans un semi-conducteur de type n et d'électrons dans un semi-conducteur de type p, de plus, on peut montrer qu'à température constante le produit des concentrations des porteurs de charge majoritaires et minoritaires est pour un semi-conducteur non dégénéré une constante qui ne dépend ni du type, ni de la concentration des impuretés et est égale au carré de la concentration des électrons dans le même semi-conducteur en l'absence d'impuretés, c'est-à-dire que $np = n_i^2$ (loi de l'action des masses). Une augmentation de la concentration des impuretés et une croissance du nombre de porteurs de charge majoritaires entraîne une diminution proportionnelle du nombre de porteurs de charge minoritaires.

Dans certains dispositifs à semi-conducteurs on utilise des cristaux dopés à la fois en impuretés de type n et de type p. Dans de tels cristaux la position du niveau de Fermi se détermine par le rapport entre les concentrations des atomes de ces deux types d'impuretés. Lorsqu'un accepteur est introduit dans un semi-conducteur de type n, le niveau de Fermi se déplace vers la bande de valence puisque les niveaux donneurs s'appauvrissent du fait que certains électrons passent aux niveaux accepteurs. Si les concentrations des donneurs et des accepteurs sont égales, ces impuretés se neutralisent mutuellement et le niveau de Fermi se situe au milieu de la bande interdite. Si la concentration des accepteurs augmente encore, le niveau de Fermi se déplace vers la région entre les niveaux accepteurs et la bande de valence.

Une augmentation considérable de la concentration en impureté (fort dopage) conduit à la dégénérescence du semi-conducteur. Au fur et à mesure que la concentration d'impuretés de type n augmente, le niveau de Fermi dans un semi-conducteur de type n se déplace vers la bande de conduction. On convient de considérer qu'un semi-conducteur devient dégénéré si le niveau de Fermi se situe en dessous de la bande de conduction de kT tout au plus. La concentration des électrons qui obéissent maintenant à la statistique de Fermi-Dirac se définit au lieu de l'expression (8.35) par l'intégrale

$$n = \int_{E_c}^{\infty} \frac{\frac{4\pi}{h^3}(2m_n^*)^{3/2}(E-E_c)^{1/2}}{e^{\frac{E-E_F}{kT}}+1}\, dE,$$

ou encore

$$n = \frac{2N_c}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{x^{1/2}\, dx}{1+e^{x-\mu}} = N_c F_{1/2}(\mu), \tag{8.43}$$

où

$$x = (E - E_c)/kT, \quad \mu = (E_F - E_c)/kT.$$

Les valeurs de l'intégrale $F_{1/2}(\mu) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{x^{1/2}dx}{1+e^{x-\mu}}$, appelée l'intégrale de Fermi d'ordre 1/2, peuvent être trouvées dans des tables spéciales.

Dans le cas d'une forte dégénérescence où le niveau de Fermi se déplace vers la bande de conduction ($E_F - E_c \geqslant 5\ kT$), sa position est pratiquement indépendante de la température de même que dans un métal et est donnée par les formules (8.33) et (8.34) si l'énergie est comptée à partir du bas de la bande de conduction. La formule (8.34) peut s'obtenir à partir de l'expression (8.43) si l'on utilise la valeur approchée de l'intégrale de Fermi. Pour un semiconducteur dégénéré, la condition $np = n_i^2$ n'est pas réalisée et on peut montrer que

$$\frac{np}{n_i^2} \approx \frac{F_{1/2}\left(\frac{E_F-E_c}{kT}\right)}{\exp\left(\frac{E_F-E_c}{kT}\right)}. \tag{8.44}$$

Quasi-niveaux de Fermi. — Le concept de niveau de Fermi est valable pour un gaz électronique en équilibre thermique avec le réseau cristallin. Pourtant le spectre énergétique des électrons peut être modifié sous l'action des agents excitateurs extérieurs tels que la lumière, les rayons X, le champ électrique fort, l'injection de porteurs de charges à travers la frontière du cristal, le bombardement par des particules chargées. La concentration des porteurs de

charge dans le cristal devient supérieure à celle d'équilibre par suite de l'apparition des porteurs de charges dits *porteurs extrinsèques* dont l'énergie peut être bien supérieure à l'énergie thermique moyenne.

Au cours des collisions avec les atomes du réseau l'énergie des porteurs extrinsèques s'égalise pendant un intervalle de temps très court ($\sim 10^{-10}$ s) avec l'énergie des porteurs intrinsèques, si bien que les porteurs extrinsèques commencent à obéir à la statistique qui régit le corps considéré. Ils ne restent extrinsèques qu'au point de vue de la concentration excédentaire. Pour déterminer la concentration totale des porteurs de charges dans le corps dans le cas d'une excitation non thermique on peut se servir des formules (8.36) et (8.37), mais le niveau de Fermi doit être remplacé par un *quasi-niveau* (pseudo-niveau) *de Fermi* dont les valeurs sont différentes pour les électrons et pour les trous. Dans le cas d'une concentration excédentaire le quasi-niveau de Fermi est plus haut que le niveau d'équilibre de Fermi pour les électrons et plus bas pour les trous (fig. 8.16). Plus forte est la concentration en porteurs de charges extrinsèques, plus grande est la distance entre les quasi-niveaux et le niveau de Fermi.

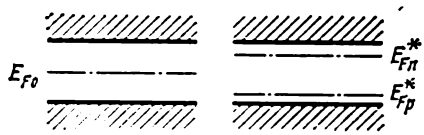


Fig. 8.16

La concentration totale des électrons n' et des trous p' est liée aux concentrations d'équilibre n et p par les expressions

$$n' = n \exp\left(\frac{E_{Fn}^* - E_F}{kT}\right),$$
$$p' = p \exp\left(\frac{E_F - E_{Fp}^*}{kT}\right), \tag{8.45}$$

où E_{Fn}^* et E_{Fp}^* sont les quasi-niveaux de Fermi pour les électrons et les trous respectivement.

Maintenant c'est un semi-conducteur non dégénéré qui ne satisfait pas à la loi de l'action des masses. En effet,

$$\frac{n'p'}{np} = \exp\left(\frac{E_{Fn}^* - E_{Fp}^*}{kT}\right). \tag{8.46}$$

CHAPITRE 9

PHÉNOMÈNES CINÉTIQUES, OPTIQUES ET DE CONTACT DANS LES SOLIDES

§ 9.1. Equation cinétique de Boltzmann. Diffusion des porteurs de charges dans un cristal

Fonction de distribution. — Lorsque des systèmes contenant un grand nombre de corpuscules sont soumis à des actions extérieures (des champs électrique et magnétique ou de gradient de température par exemple), l'équilibre thermodynamique se trouve troublé et il se produit des phénomènes de transfert ou des phénomènes cinétiques qui consistent dans l'apparition d'un mouvement coordonné et dirigé des particules.

Un système de particules obéit aux lois de la physique statistique et ses paramètres sont des grandeurs statistiques moyennes définies à partir de la fonction de distribution des particules dans le système. Sous l'action des agents perturbateurs extérieurs le système de particules passe de l'état d'équilibre à l'état hors d'équilibre, ce qui provoque l'apparition de phénomènes de transfert.

Le mouvement d'une particule à un instant déterminé t se caractérise par trois coordonnées x, y, z et trois composantes p_x, p_y, p_z de l'impulsion si bien qu'il peut être représenté par un point dans un espace conventionnel à six dimensions ayant pour axes x, y, z, p_x, p_y, p_z (*espace de phase*). Pour pouvoir décrire le comportement des particules on introduit la *fonction de distribution* $f(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t)$. Le produit de la fonction $f(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t)$ par un élément de volume de phase $d\Gamma = d\mathbf{p}d\mathbf{r} = dp_x dp_y dp_z dx\, dy\, dz$ définit la probabilité pour que, à l'instant t, la particule ait les coordonnées comprises dans l'intervalle de $\mathbf{r}$ à $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$ et l'impulsion dans l'intervalle de $\mathbf{p}$ à $\mathbf{p} + d\mathbf{p}$, c'est-à-dire que le point caractérisant l'état de la particule (*point représentatif*) se trouve dans les limites du volume de phase $d\Gamma$. Puisque la particule se trouve certainement dans l'espace de phase, on considère comme satisfaite la condition de normalisation

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{V} f(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t)\, d\Gamma = 1, \tag{9.1}$$

où V est le volume occupé par le système de particules.

Si l'action excitatrice extérieure est continue, le système de particules passe au bout d'un certain temps à un état hors d'équilibre stationnaire, et lorsque cette action cesse, il reprend son état d'équilibre par suite des processus de relaxation. Dans ce dernier cas, la fonction de distribution tend vers une des fonctions de distribution d'équilibre connues (Maxwell-Boltzmann, Fermi-Dirac ou Bose-Einstein selon le type de particules).

Dans ce qui suit nous allons décrire le gaz électronique dans le réseau cristallin. Compte tenu de la relation d'incertitude $d\Gamma = dp_x dp_y dp_z\, dx\, dy\, dz \geqslant h^3$, l'élément de volume de phase minimal est égal à h^3 et en vertu du principe d'exclusion de Pauli il peut contenir tout au plus les points représentatifs de deux électrons ayant des spins opposés. Ceci signifie que l'élément de volume $d\Gamma$ contient $2\frac{d\Gamma}{h^3}$ états quantiques différents et la fonction de distribution définit la probabilité d'occupation de chacun de ces états.

En passant de l'impulsion au vecteur d'onde $\mathbf{k} = \frac{\mathbf{p}}{\hbar} = \frac{2\pi\mathbf{p}}{h}$, on obtient le nombre d'états quantifiés dans le volume de phase $d\Gamma$:

$$2\frac{d\Gamma}{h^3} = 2\frac{dk_x\, dk_y\, dk_z\, dx\, dy\, dz\, h^3}{h^3(2\pi)^3} = \frac{1}{4\pi^3}\, dk_x\, dk_y\, dk_z = \frac{1}{4\pi^3}\, d\mathbf{k}\, d\mathbf{r}. \quad (9.2)$$

Si l'on exprime dans la fonction de distribution l'impulsion par l'intermédiaire du vecteur d'onde, on peut trouver le nombre d'électrons contenus dans l'élément de volume de phase $d\Gamma$. A cet effet, il convient de multiplier le nombre d'états quantiques par la probabilité de leur occupation, c'est-à-dire par la fonction de distribution :

$$dn = \frac{1}{4\pi^3} f(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t)\, d\mathbf{k}\, d\mathbf{r}. \quad (9.3)$$

Ici, dn est le nombre de particules de coordonnées $\mathbf{r}$ à $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$ et d'impulsions $\hbar(\mathbf{k}$ à $\mathbf{k} + d\mathbf{k})$.

Equation cinétique. — Le nombre d'électrons contenus dans les limites du volume élémentaire $d\Gamma$ peut varier avec le temps. Premièrement, les électrons peuvent quitter le volume $dx\, dy\, dz$ ou y entrer lorsqu'ils se déplacent à une vitesse constante $\mathbf{v}$ sans être soumis à des forces extérieures. Deuxièmement, les électrons peuvent entrer dans le volume $dk_x dk_y dk_z$ ou quitter ce volume sous l'action de champs extérieurs (qui les accélèrent ou ralentissent). Troisièmement, les collisions des électrons dans le réseau cristallin font varier leurs vitesse et direction de mouvement et donc leur nombre dans le volume $d\Gamma$.

La dérivée totale de la fonction de distribution par rapport au temps s'exprime par

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}}\frac{d\mathbf{r}}{dt} + \frac{\partial f}{\partial \mathbf{k}}\frac{d\mathbf{k}}{dt}. \quad (9.4)$$

En tenant compte de ce que $\frac{d\mathbf{r}}{dt} = \mathbf{v}$ et $\frac{d\mathbf{k}}{dt} = \frac{1}{\hbar}\mathbf{F}_\Sigma$, où $\mathbf{F}_\Sigma$ est la force exercée sur l'électron, on obtient

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v}\frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \frac{1}{\hbar}\mathbf{F}_\Sigma \frac{\partial f}{\partial \mathbf{k}}. \tag{9.5}$$

Les quantités $\partial f/\partial \mathbf{r} = \nabla_\mathbf{r} f$ et $\partial f/\partial \mathbf{k} = \nabla_\mathbf{k} f$ sont les gradients de la fonction f dans l'espace des coordonnées et dans l'espace des vecteurs d'onde ou l'espace $\mathbf{k}$ (d'axes k_x, k_y, k_z).

D'après le théorème de Liouville sur l'invariance du volume de phase d'un système, l'espace de phase peut être identifié à un liquide de phase incompressible imaginaire de densité constante de sorte que lors du mouvement le volume de phase occupé par toute partie de ce liquide reste inchangé. En d'autres termes, le mouvement d'une particule dans l'espace de phase satisfait à l'égalité $df/dt = 0$ et par suite

$$-\frac{\partial f}{\partial t} = \mathbf{v}\nabla_\mathbf{r} f + \frac{1}{\hbar}\mathbf{F}_\Sigma \nabla_\mathbf{k} f. \tag{9.6}$$

La quantité $\mathbf{F}_\Sigma$ vaut la somme des forces $\mathbf{F}$ exercées de la part du champ extérieur et des forces d'interaction (de collision) avec les irrégularités du cristal $\mathbf{F}_c$ qui provoquent la diffusion du flux d'électrons :

$$\mathbf{F}_\Sigma = \mathbf{F} + \mathbf{F}_c, \tag{9.7}$$

où

$$\mathbf{F} = -e\{\bar{\mathcal{E}} + [\mathbf{v}\mathbf{B}_0]\}. \tag{9.8}$$

La dérivée $\partial f/\partial t$ peut s'écrire sous la forme

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{ch}} + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{col}}. \tag{9.9}$$

En introduisant (9.9) et (9.7) dans (9.6), on obtient

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{ch}} + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{col}} = -\mathbf{v}\nabla_\mathbf{r} f - \frac{1}{\hbar}\mathbf{F}\nabla_\mathbf{k} f - \frac{1}{\hbar}\mathbf{F}_c\nabla_\mathbf{k} f. \tag{9.10}$$

L'équation (9.10) porte le nom d'*équation cinétique de Boltzmann*. La quantité

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{ch}} = -\mathbf{v}\nabla_\mathbf{r} f - \frac{1}{\hbar}\mathbf{F}\nabla_\mathbf{k} f \tag{9.11}$$

caractérise l'influence des forces extérieures sur le système de particules et s'appelle *terme de champ de l'équation*. Les processus de collisions se décrivent par l'*intégrale de collision* :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{col}} = -\frac{1}{\hbar}\mathbf{F}_c\nabla_\mathbf{k} f. \tag{9.12}$$

On montre que dans l'hypothèse où les états énergétiques sont quasi continus, l'intégrale de collisions est donnée par l'expression suivante :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{col}} = \frac{1}{4\pi^3} \int\limits_{(V_B)} \{w(\mathbf{k}', \mathbf{k}) f(\mathbf{k}') [1 - f(\mathbf{k})] - \\ - w(\mathbf{k}, \mathbf{k}') f(\mathbf{k}) [1 - f(\mathbf{k}')]\} d\mathbf{k}', \quad (9.13)$$

où $w(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ est la probabilité de passage par unité de temps, au cours des collisions, de l'état de vecteur d'onde $\mathbf{k}$ à l'état de vecteur d'onde $\mathbf{k}'$; $w(\mathbf{k}', \mathbf{k})$, la probabilité de passage inverse ; V_B, le volume de la zone de Brillouin.

L'introduction de l'expression (9.13) dans l'équation cinétique transforme cette dernière en une équation intégro-différentielle par rapport à f, insoluble sous la forme générale, de sorte que d'habitude on considère des problèmes concrets et introduit des hypothèses simplificatrices.

On admet que le champ extérieur est beaucoup moins intense que le champ régnant à l'intérieur du cristal si bien que l'écart entre la fonction de distribution hors d'équilibre et la fonction de distribution d'équilibre est faible et lorsque les forces extérieures cessent d'agir et le terme de champ de l'équation cinétique s'annule, la vitesse de passage à l'état d'équilibre est proportionnelle à la différence entre les fonctions de distribution en équilibre et hors d'équilibre :

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{col}} = -\frac{f - f_0}{\tau(\mathbf{k})}, \quad (9.14)$$

où τ est un facteur de proportionnalité.

En résolvant l'équation (9.14), on obtient

$$f - f_0 = (f - f_0)_{t=0} e^{-t/\tau}. \quad (9.15)$$

La relation (9.15) montre que lorsqu'on fait cesser l'action de l'excitation extérieure, la fonction de distribution hors d'équilibre tend vers la fonction de distribution en équilibre suivant une loi exponentielle de constante de temps τ appelée *temps de relaxation*. On peut considérer qu'après la suppression de l'excitation extérieure le système reste hors d'équilibre pendant le temps τ. Comme l'équilibre du système s'établit par suite des collisions et chaque particule n'a à effectuer que quelques collisions pour passer à l'état d'équilibre, le temps de relaxation est de l'ordre de grandeur du temps de libre parcours moyen de la particule. Il convient de noter que l'introduction de la notion de temps de relaxation n'est admissible que pour des collisions élastiques.

Admettons que pour des intensités pas trop élevées des champs extérieurs les processus de collisions et la valeur de τ ne dépendent pas de $\mathbf{F}$; en outre, supposons que le milieu dans lequel se déplacent

les électrons est homogène et la fonction de distribution est indépendante de **r**.

En se plaçant dans ces hypothèses, on est conduit à l'expression suivante :

$$\frac{1}{\tau(\mathbf{k})}=\frac{1}{4\pi^3}\int\limits_{(V_B)} w(\mathbf{k},\mathbf{k}')(1-\cos\theta)\,d\mathbf{k}', \tag{9.16}$$

où θ est l'angle de diffusion de l'électron par suite de la collision (entre **k** et **k**').

Notons que l'équation cinétique ne tient compte que des collisions des deux particules et n'est valable que dans l'hypothèse où le libre parcours moyen des particules est plus grand que la longueur d'onde de de Broglie. En outre, une restriction est imposée à la valeur de l'intensité de champ magnétique pour qu'il n'ait pas d'influence notable sur la diffusion des particules.

Conductibilité électrique des gaz électroniques non dégénéré et dégénéré. — La résolution de l'équation cinétique de Boltzmann permet de calculer de nombreux phénomènes liés au mouvement des électrons dans un cristal tels que la conductibilité électrique, la conductibilité thermique, l'effet Hall, la force thermoélectrique, etc.

Proposons-nous d'étudier le mouvement du gaz électronique dans un cristal sous l'action d'un champ électrique uniforme et statique $\bar{\mathcal{E}}$. Pour déterminer la densité de courant il faut multiplier le nombre d'électrons dn contenus dans l'élément de volume de phase par la charge et la vitesse de l'électron et intégrer le produit ainsi obtenu sur toutes les valeurs de **k**, c'est-à-dire sur le volume de la zone de Brillouin :

$$\mathbf{j}=-\frac{e}{4\pi^3}\int\limits_{(V_B)} \mathbf{v}(\mathbf{k})\,f(\mathbf{k})\,d\mathbf{k}. \tag{9.17}$$

Puisque nous considérons un processus stationnaire établi, la variation en fonction du temps n'intervient pas dans la relation (9.17). Désignons la différence entre les fonctions de distribution hors d'équilibre et en équilibre par $f_1 = f - f_0$. Pour un état stationnaire $\partial f/\partial t = 0$. Par suite,

$$-\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\mathrm{ch}}=\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\mathrm{col}}=-\frac{f_1(\mathbf{k})}{\tau(\mathbf{k})}. \tag{9.18}$$

La force qui s'exerce sur un électron de masse effective m_n^* est $\mathbf{F}=\hbar\frac{d\mathbf{k}}{dt}=-e\bar{\mathcal{E}}$ et l'énergie de l'électron dans le bas de la bande de conduction est $E=\frac{\hbar^2\mathbf{k}^2}{2m_n^*}$. Comme f est indépendant de **r**, le gradient spatial est nul ($\nabla_{\mathbf{r}} f = 0$) et donc

$$(\partial f/\partial t)_{\mathrm{ch}}=-\frac{1}{\hbar}\mathbf{F}\nabla_{\mathbf{k}} f=\frac{1}{\hbar}e\bar{\mathcal{E}}\frac{\partial f}{\partial E}\frac{\partial E}{\partial \mathbf{k}}=\frac{e\hbar}{m_n^*}\frac{\partial f}{\partial E}\mathbf{k}\bar{\mathcal{E}}. \tag{9.19}$$

En substituant $f_0 + f_1$ à la fonction f dans (9.17), on obtient la somme de deux intégrales et

$$\int\limits_{(V_B)} \mathbf{v}(\mathbf{k}) f_0(\mathbf{k})\, d\mathbf{k} = 0, \tag{9.20}$$

car l'expression à intégrer est une fonction impaire et les limites d'intégration sont symétriques. Physiquement, ceci signifie que le courant électrique ne peut prendre naissance dans un système en équilibre. Maintenant l'expression (9.17) se ramène à la forme suivante :

$$\mathbf{j} = -\frac{e}{4\pi^3} \int\limits_{(V_B)} \mathbf{v}(\mathbf{k}) f_1(\mathbf{k})\, d\mathbf{k} = -\frac{e}{4\pi^3} \int\limits_{(V_B)} \mathbf{v}(\mathbf{k})\, \tau(\mathbf{k}) \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{ch}} d\mathbf{k} =$$

$$= -\frac{e^2 h^2}{4\pi^3 m_n^{*2}} \int\limits_{(V_B)} \tau(\mathbf{k}) \frac{\partial f}{\partial E} (\mathbf{k}\bar{\mathcal{E}})\, \mathbf{k}\, d\mathbf{k}. \tag{9.21}$$

Pour l'établissement de l'équation (9.21) on a utilisé l'égalité $\mathbf{v}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial \mathbf{k}} = \frac{\hbar \mathbf{k}}{m_n^*}$.

Puisque la fonction f hors d'équilibre ne diffère que peu de la fonction en équilibre f_0, on peut, avec une bonne approximation, remplacer dans (9.21) $\partial f/\partial E$ par $\partial f_0/\partial E$.

Pour un gaz électronique non dégénéré dans un semi-conducteur $f_0(E) = \exp\left(-\frac{E - E_F}{kT}\right)$ et la concentration des électrons dans la bande de conduction $n = N_c \exp\left(\frac{E_F}{kT}\right)$ si l'énergie est comptée à partir du bas de la bande. On en déduit que $\frac{\partial f_0}{\partial E} = -\frac{n}{N_c kT} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$. En introduisant $\partial f_0/\partial E$ dans (9.21), on obtient, toutes réductions effectuées, l'expression définitive suivante pour la densité de courant :

$$\mathbf{j} = \frac{e^2 n \langle\tau\rangle \bar{\mathcal{E}}}{m_n^*} = en\mu_n \bar{\mathcal{E}}, \tag{9.22}$$

où $\mu_n = e\langle\tau\rangle/m_n^*$ est la *mobilité des électrons* (vitesse de dérive des électrons dans un champ électrique d'intensité unité) ; $\langle\tau\rangle$, la moyenne du temps de relaxation ayant pour expression

$$\langle\tau\rangle = \frac{\int\limits_0^\infty \tau(E)\, E^{3/2} e^{-E/kT}\, dE}{\int\limits_0^\infty E^{3/2} e^{-E/kT}\, dE} \tag{9.23}$$

(dans le cas d'une diffusion isotrope τ dépend uniquement de la valeur de k, c'est-à-dire de l'énergie).

L'expression (9.22) traduit la loi d'Ohm sous forme différentielle $\mathbf{j} = \sigma\bar{\mathcal{E}}$, où σ est la conductivité électrique:

$$\sigma = en\mu_n = \frac{e^2 n \langle\tau\rangle}{m_n^*}. \tag{9.24}$$

Dans le cas général d'un cristal non isotrope, la masse effective de l'électron m_n^* est une grandeur tensorielle et le vecteur densité de courant n'est pas en toute rigueur colinéaire au vecteur intensité de champ extérieur et donc la loi d'Ohm doit s'écrire sous forme tensorielle.

Les raisonnements développés lors de l'établissement de la formule (9.24) sont valables tant pour les électrons de conduction que pour les trous. Pour un semi-conducteur de type p on a

$$\sigma = ep\mu_p = \frac{e^2 p \langle\tau'\rangle}{m_p^*}, \tag{9.25}$$

où $\langle\tau'\rangle$ est le temps de relaxation des trous.

Si un cristal présente à la fois la conduction par électrons et celle par trous, on a

$$\sigma = en\mu_n + ep\mu_p. \tag{9.26}$$

Pour un gaz électronique dégénéré dans un métal ou dans un semi-conducteur fortement dopé, on a $f_0(E) = \left(e^{\frac{E-E_F}{kT}} + 1\right)^{-1}$. Dans le cas d'une dégénérescence suffisamment forte $\partial f_0/\partial E = 0$ pour toutes les valeurs de l'énergie excepté des régions au voisinage du niveau de Fermi où cette dérivée est voisine de la fonction delta:

$$\partial f_0/\partial E \approx -\delta(E - E_F). \tag{9.27}$$

En introduisant (9.27) dans (9.21), on obtient

$$\mathbf{j} = \frac{e^2 n \tau(E_F)}{m_n^*}\bar{\mathcal{E}}, \tag{9.28}$$

où $\tau(E_F)$ est le temps de relaxation des électrons dont l'énergie est voisine de E_F.

L'expression donnant la conductibilité coïncide avec (9.24), mais au lieu de $\langle\tau\rangle$ elle fait intervenir $\tau(E_F)$:

$$\sigma = en\mu_n = \frac{e^2 n \tau(E_F)}{m_n^*}. \tag{9.29}$$

En effet, dans un gaz électronique dégénéré, seuls les électrons occupant la partie du spectre énergétique voisine du niveau de Fermi peuvent être excités et ce sont eux qui déterminent la conductibilité électrique.

Diffusion des porteurs de charges dans un cristal. — La variation du temps de relaxation τ en fonction de l'énergie de l'électron se détermine par le mécanisme de diffusion concret qui dépend à son tour du type de centres de diffusion dans le cristal. La longueur d'onde

de de Broglie des électrons lents, qui sont des porteurs de charges, est beaucoup plus grande que la constante du réseau, c'est pourquoi le flux d'électrons ne pourra pas être diffusé dans un cristal parfait dont la conductibilité tendrait vers l'infini. Dans les cristaux réels, les centres de diffusion sont constitués par des défauts de structure séparés par des distances comparables à la longueur d'onde de l'onde associée à l'électron.

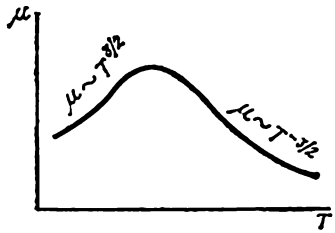


Fig. 9.1

Le calcul du temps de relaxation pour chaque type de défauts est assez fastidieux. Nous indiquerons ci-dessous, sans démonstration, seulement la variation de la mobilité des porteurs de charge en fonction de la température calculée pour divers mécanismes de diffusion.

Dans le cas de la diffusion par les vibrations thermiques du réseau $\mu \sim T^{-3/2}$ pour un gaz non dégénéré et $\mu \sim T^{-1}$ pour un gaz dégénéré. Lors de la diffusion par des impuretés ionisées $\mu \sim T^{3/2}$. La diffusion sur des atomes d'impureté neutres dans le cristal ne dépend pratiquement pas de la température.

Lorsque le solide présente des défauts de plusieurs types, le temps de relaxation se détermine à partir de l'expression

$$\frac{1}{\tau} = \sum_i \frac{1}{\tau_i}, \tag{9.30}$$

où τ_i est le temps de relaxation dans un cristal comportant des défauts du i-ième type.

Dans ce cas, la mobilité s'exprime par

$$\mu = \frac{e}{m^*} \left\langle \frac{1}{\sum_i \frac{1}{\tau_i}} \right\rangle, \tag{9.31}$$

mais on peut admettre avec une approximation suffisante que

$$\mu = \left(\sum_i \frac{1}{\mu_i} \right)^{-1}, \tag{9.32}$$

où μ_i est la mobilité des porteurs de charges dans un cristal présentant des défauts du i-ième type.

Dans des semi-conducteurs dopés non dégénérés la variation de la mobilité des porteurs de charges avec la température peut se décrire qualitativement par la courbe de la fig. 9.1. Aux températures élevées, c'est la diffusion des porteurs de charges par les vibrations thermiques du réseau qui est prépondérante et $\mu \sim T^{-3/2}$, alors qu'aux basses températures c'est la diffusion par les ions d'impureté qui l'emporte et $\mu \sim T^{3/2}$.

Les calculs montrent que la mobilité des porteurs de charges dépend également de leur masse effective. Une augmentation de la masse effective provoque une diminution de la mobilité et comme la masse effective des trous est plus grande que celle des électrons, la mobilité des trous est généralement moins élevée que celle des électrons.

§ 9.2. Conductibilité électrique des solides

Métaux. — La résistivité d'un métal peut être représentée d'après la règle de Matthiessen par la somme $\rho = \rho_0 + \rho_1$, où ρ_0 est la résistivité liée à la présence de défauts dans le réseau du métal (si la concentration en impuretés est faible, cette résistivité est indépendante de la température); ρ_1, la résistivité liée à la diffusion des électrons par les vibrations thermiques du réseau.

La conductibilité d'un gaz électronique dégénéré est donnée par la formule (9.29). En y introduisant $\mu \sim T^{-1}$, on obtient $\rho = 1/\sigma \sim T$. Cette dépendance est en bon accord avec l'expérience pour $T \gg \Theta_D$. Un calcul précis de mécanique quantique effectué pour $T \ll \Theta_D$ donne $\rho \sim T^5$. A des températures faibles, voisines de zéro absolu, ρ se détermine par ρ_0 ($\rho_0/\rho_1 \approx 10^2$ à 10^3) et dépend de la concentration en impuretés, si bien que la résistivité du métal reste finie lorsque $T \to 0$ K (fig. 9.2).

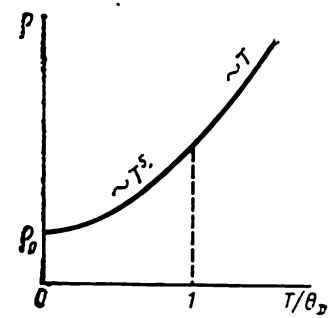


Fig. 9.2

L'introduction d'une impureté dans un métal pur a pour effet d'augmenter ρ_0 de ce dernier même si cette impureté est un métal de conductivité élevée, par exemple l'argent. La résistivité des alliages est en règle générale plus élevée que celle des métaux purs, ce qui s'explique par le fait que leur réseau cristallin est moins régulier.

Enfin, il existe des substances appelées les *semi-métaux* dont la conductivité est 10^2 à 10^4 fois plus faible que celle de la plupart des conducteurs. Les principaux semi-métaux sont Bi, As, Sb et certains autres éléments. Leur conductibilité relativement faible tient à ce que les bandes d'énergie remplie et vide ne se recouvrent que très peu de sorte que seule une petite partie des électrons passent dans la bande supérieure libre et participent à la conduction électrique. C'est ainsi par exemple que dans le bismuth un seul électron sur 10^3 atomes participe à la conduction électrique. La résistivité des semi-métaux est généralement comprise entre 10^{-4} et 10^{-6} $\Omega \cdot$m.

Souvent on range dans la catégorie de semi-métaux aussi les semi-conducteurs dégénérés à forte concentration en impureté (supérieure à 10^{24} m^{-3}) pour laquelle la bande d'impureté se recouvre avec

la bande de conduction. Dans ce cas les semi-conducteurs se comportent comme des métaux à conductivité pas trop grande, mais aux températures élevées leur comportement devient différent par suite de l'excitation des électrons de la bande de valence et de l'apparition de la conduction intrinsèque.

Semi-conducteurs intrinsèques. — La principale différence entre la conductibilité d'un semi-conducteur et celle d'un métal tient à ce que la première exige une excitation extérieure (thermique, lumineuse, etc.). L'énergie d'excitation doit excéder l'énergie d'activation du semi-conducteur donné (ΔE_g pour un semi-conducteur

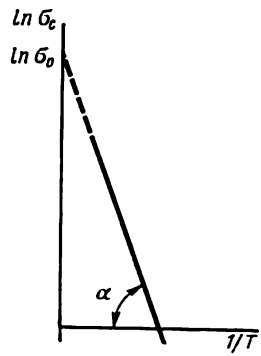


Fig. 9.3

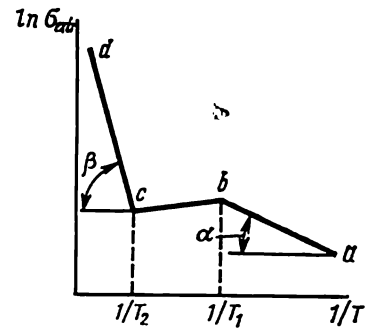


Fig. 9.4

intrinsèque et ΔE_d ou ΔE_a pour un semi-conducteur extrinsèque). La conduction d'un semi-conducteur intrinsèque est appelée *conductibilité intrinsèque*. L'excitation des électrons de la bande de valence et leur passage dans la bande de conduction créent deux types de porteurs de charges dans le semi-conducteur: des électrons et des trous. En partant de (9.26) on peut écrire

$$\sigma_{\text{intr}} = en_i\mu_n + ep\mu_p = en_i\,(\mu_n + \mu_p), \tag{9.33}$$

où n_i est la concentration des électrons dans la bande de conduction égale à celle des trous dans la bande de valence.

En introduisant l'expression (8.39) dans (9.26) et en désignant par σ_0 le coefficient du terme exponentiel, on obtient

$$\sigma_{\text{intr}} = \sigma_0 e^{-\frac{\Delta E_g}{2kT}}. \tag{9.34}$$

La valeur de σ_0 dépend de la nature du semi-conducteur et varie faiblement lorsque la température augmente. Prenons le logarithme népérien de l'expression (9.34), ce qui nous conduit à une dépendance linéaire de $\ln \sigma_{\text{intr}}$ vis-à-vis de $1/T$ (fig. 9.3):

$$\ln \sigma_{\text{intr}} = \ln \sigma_0 - \frac{\Delta E_g}{2kT}. \tag{9.35}$$

La courbe $\ln \sigma_{intr} = f(1/T)$ permet de déterminer $\ln \sigma_0$ et la largeur de la bande interdite du semi-conducteur: $\Delta E_g = 2k \operatorname{tg} \alpha$. Pour un calcul plus précis il convient de tenir compte de ce que la largeur de la bande interdite diminue un peu lorsque T augmente.

La mobilité des porteurs de charges est environ 10^2 fois plus grande et la concentration du gaz électronique est 10^9 fois plus faible dans les semi-conducteurs que dans les métaux si bien que la conductivité des semi-conducteurs est environ 10^7 fois plus faible que celle des métaux. A $T = 300$ K la conductivité intrinsèque est égale à 2,1 S/m pour le germanium et à $2 \cdot 10^{-3}$ S/m pour le silicium, alors que $\sigma_{Ag} = 6{,}3 \cdot 10^7$ S/m et $\sigma_{Cu} = 5{,}6 \cdot 10^7$ S/m.

Semi-conducteurs extrinsèques. — La conductivité σ_{extr} d'un semi-conducteur dopé est liée à la concentration des porteurs de charges (des électrons ou des trous) n_{extr} et à leur mobilité μ_{extr} par la relation $\sigma_{extr} = en_{extr}\mu_{extr}$ de sorte que la variation de σ_{extr} en fonction de la température peut se déduire de l'analyse des courbes des fig. 8.14 et 9.1.

Lorsque la température s'élève jusqu'à $T = T_1$ (v. fig. 8.14), la concentration des porteurs croît suivant une loi exponentielle alors que leur mobilité varie suivant une loi puissance ($\sim T^{-3/2}$ pour de faibles concentrations en impureté ou $\sim T^{3/2}$ pour de fortes concentrations en impureté) si bien que la variation de μ_{extr} en fonction de la température peut être négligée. Alors on a

$$\sigma_{extr} = \sigma_{extr\,0} e^{-\frac{\Delta E_{extr}}{2kT}}, \tag{9.36}$$

où $\Delta E_{extr} = \Delta E_d$ ou ΔE_a et la courbe $\ln \sigma_{extr} = f(1/T)$ est une droite (partie *a-b* du graphique de la fig. 9.4), $\operatorname{tg} \alpha = \Delta E_{extr}/2k$. Après l'épuisement des niveaux d'impureté ($T_1 < T < T_2$) la concentration des porteurs de charges libres ne varie pas et la fonction $\sigma_{extr}(T)$ n'est déterminée que par la variation de la mobilité avec la température. Au fur et à mesure que la température augmente, la conductivité sur la partie *b-c* diminue parce que $\mu_{extr} \sim T^{-3/2}$. Pourtant à de fortes concentrations en impureté, lorsque la diffusion par les atomes ionisés pour laquelle la mobilité des porteurs de charges est proportionnelle à $T^{3/2}$ commence à se faire sentir, la pente de la partie *b-c* diminue et peut même changer de signe, c'est-à-dire que la conductivité σ_{extr} augmentera lorsque la température s'élèvera.

Pour $T > T_2$, la conductivité s'accroît de nouveau suivant une loi exponentielle grâce à la conductibilité intrinsèque du semi-conducteur (partie *c-d*); $\sigma_{extr} \approx \sigma_{intr} = \sigma_0 e^{-\frac{\Delta E_g}{2kT}}$ et $\operatorname{tg} \beta = \frac{\Delta E_g}{2k}$.

Il convient de signaler une différence substantielle qui existe entre les mécanismes de conduction électrique dans les semi-conducteurs et les métaux. Lorsque la température augmente, le nombre de porteurs de charges excités dans le métal reste pratiquement inchangé

et la conductibilité électrique se détermine par les processus de diffusion, c'est-à-dire par la mobilité des électrons qui décroît par suite de l'intensification de la diffusion par les vibrations thermiques du réseau. Quant aux semi-conducteurs, leur conductibilité électrique se détermine en premier lieu par une brusque augmentation du nombre de porteurs de charges libres lorsque la température augmente, de sorte que malgré une intensification des vibrations thermiques du réseau leur conductibilité σ croît rapidement.

§ 9.3. Supraconductivité

Phénomène de supraconductivité. — Le phénomène de *supraconductivité* (Kamerlingh-Onnes, 1911) est la soudaine disparition de la résistance électrique de certaines substances lorsque la température est abaissée en dessous d'une certaine valeur critique T_{cr}

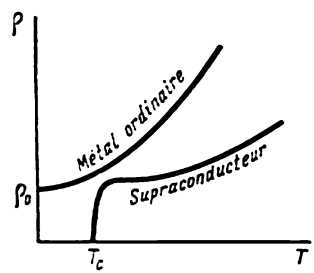


Fig. 9.5

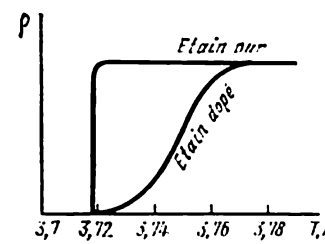


Fig. 9.6

(fig. 9.5). Parmi les métaux purs c'est le technétium qui possède la *température critique* maximale (11,2 K) et parmi les alliages, la solution solide de Nb_3Al et Nb_3Ge (20,05 K).

Près de la moitié de tous les métaux et quelques centaines d'alliages possèdent les propriétés supraconductrices. Les métaux monovalents, les ferromagnétiques et des métaux qui sont de bons conducteurs à la température ordinaire ne possèdent pas à ce qu'il paraît les qualités de supraconductivité. Les alliages supraconducteurs ne sont pas nécessairement constitués de métaux supraconducteurs, ils peuvent même contenir des semi-conducteurs (GeTe, $SrTiO_3$ par exemple). Aux températures ordinaires, la conductivité des supraconducteurs est moins élevée que celle des métaux normaux.

Les propriétés de supraconductivité dépendent du type de structure cristalline. Le changement du type de réseau cristallin, sous l'effet de fortes pressions par exemple, peut faire passer la substance de l'état normal à l'état supraconducteur. Les températures critiques des isotopes (T_{ci}) des éléments capables de passer à l'état supraconducteur sont liées aux masses M_{ai} des isotopes par la relation $T_{ci}\,(M_{ai})^{1/2} = C^{te}$ (*effet isotopique*). L'introduction d'une impureté

dans un supraconducteur rend moins brusque le passage de l'état normal à l'état supraconducteur (fig. 9.6).

L'enregistrement des propriétés supraconductrices d'un cristal se fait soit en mesurant la chute de tension entre les bornes d'un échantillon qui s'annule pour $T < T_c$, soit en observant le champ magnétique produit par le courant circulant dans le supraconducteur. Si le supraconducteur est réalisé en forme d'un circuit fermé, le courant I_0 qui y est induit à l'aide d'un champ magnétique extérieur doit décroître suivant la loi $I(t) = I_0 e^{-\frac{R}{L}t}$, où R est la résistance et L, l'inductance du circuit. En mesurant la variation en fonction du temps du champ magnétique engendré par le courant dans le circuit, on peut déterminer $I(t)$ et donc la résistance R. Les expériences montrent que la résistivité d'une substance à l'état supraconducteur est au moins inférieure à 10^{-25} $\Omega \cdot$m.

Théorie de BCS. — Une explication satisfaisante du phénomène de supraconductivité a été donnée à l'aide de deux théories qui se complètent l'une l'autre : de la théorie développée par Bardine, Cooper, Schrieffer et Bogolioubov (*théorie de BCS*) et de la théorie, œuvre de nombreux physiciens, particulièrement Ginzburg, Landau, Abrikosov et Gorkov. Ces théories étant bien complexes et basées sur un appareil mathématique volumineux, nous considérons dans ce qui suit seulement les principes de la théorie de BCS.

Aux basses températures la résistance électrique des métaux se détermine par la diffusion des électrons par les imperfections du réseau cristallin. Un événement de diffusion provoque un déplacement localisé des ions du réseau par le champ de l'électron et l'apparition de la vibration normale dans le réseau, c'est-à-dire d'un phonon qui se propage dans le cristal et peut être absorbé par un deuxième électron. Fröhlich a montré qu'entre les électrons qui échangent des phonons peuvent s'exercer des forces d'attraction supérieures à des forces de répulsion coulombiennes et assurant la réunion des électrons en paires (*paires de Cooper*), telles que l'énergie d'une paire d'électrons liés est inférieure de l'énergie de liaison à l'énergie des électrons libres.

La probabilité de réunion en paires est la plus grande pour les électrons dont les impulsions et les spins sont égaux et antiparallèles et l'énergie est voisine de E_F. Tout se passe comme si des molécules étaient formées de deux électrons et possédaient une impulsion et un spin nuls. Ceci signifie que les paires de Cooper sont des bosons et qu'elles se réunissent (se condensent) en un ensemble ordonné et lié occupant un même niveau d'énergie situé de Δ au-dessous du niveau de Fermi.

La corrélation spatiale entre les électrons s'effectue dans les limites d'une distance ξ appelée *longueur de cohérence*. C'est la valeur moyenne de la distance minimale sur laquelle s'exerce l'attraction entre les phonons. La quantité ξ détermine la dimension minimale de la région dans les limites de laquelle peuvent se produire

des variations substantielles du degré d'ordre des électrons réunis en paires (en particulier, une variation de leur concentration).

L'étendue spatiale de la fonction d'onde d'une paire d'électrons est de l'ordre de ξ et, si cette paire est considérée comme une molécule liée (ce qui est une approximation assez grossière), la longueur de cohérence ξ peut être prise pour l'étendue dans l'espace d'une paire d'électrons.

Dans des semi-conducteurs purs la longueur de cohérence ξ_0 est de l'ordre de 10^{-6} m. Dans des semi-conducteurs dopés elle diminue suivant la loi $\xi = (\xi_0 \Lambda_e)^{1/2}$, où Λ_e est le libre parcours moyen de l'électron. En même temps, la distance entre les paires d'électrons

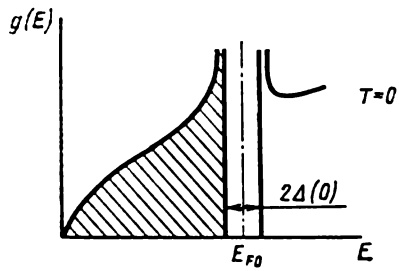


Fig. 9.7

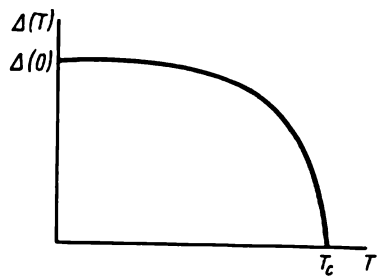


Fig. 9.8

est de l'ordre de 10^{-8}, de sorte que le volume ξ^3 renferme les centres de masses d'environ 10^7 paires d'électrons dont les fonctions d'onde se recouvrent, ce qui veut dire que les paires ne sont pas isolées l'une de l'autre mais liées les unes aux autres, c'est-à-dire ordonnées.

Le diagramme de la distribution de densité d'états des électrons suivant les énergies (fig. 9.7) comporte une *fente énergétique* dont la largeur 2Δ se détermine par les forces d'interaction entre toutes les paires mises en commun et présente une valeur considérablement plus grande que l'énergie de liaison d'une paire, de ce fait, une paire d'électrons se déplaçant dans le cristal ne peut pas s'exciter, c'est-à-dire recevoir de l'énergie de la part du réseau. Autrement dit, les paires d'électrons ne sont pas diffusées par le réseau, leur impulsion globale ne varie pas et $\rho = 0$. Sous l'action d'un champ électrique extérieur l'impulsion totale des paires devient légèrement différente de zéro et un courant électrique prend naissance dans le supraconducteur. Pourtant la fonction modifiée de distribution suivant les composantes de l'impulsion ne peut pas revenir à sa forme symétrique par suite des collisions si bien que le courant continuera à circuler sans s'amortir.

Pour $0 < T < T_c$, le cristal comporte en plus des paires couplées de Cooper un certain nombre d'électrons non liés occupant des niveaux supérieurs à $E_F + \Delta$ et se comportant comme des électrons

ordinaires de conduction. La distribution de Fermi pour ces électrons s'écrit sous la forme

$$f(E) = \left[\exp\left(\frac{E'}{kT}\right) + 1\right]^{-1}, \qquad (9.37)$$

où $E' = (E^2 + \Delta^2)^{1/2}$, E étant l'énergie comptée à partir du niveau de Fermi.

Puisque $\Delta > kT$, la valeur de $f(E)$ est petite et donc la concentration des électrons non liés est faible.

A $T = 0$, la largeur de la fente énergétique $2\Delta(0) = 3{,}52\ kT_c$. Lorsque la température du cristal augmente, les vibrations thermiques des atomes deviennent plus intenses, ce qui fait apparaître des phonons capables de détruire des paires et donc de réduire le degré d'ordre du système d'électrons. En même temps la propagation des phonons entre les paires électroniques devient plus difficile. Les calculs montrent que tout ceci conduit à une diminution de la largeur de la fente énergétique et pour $T = T_c$ la valeur de $\Delta(T)$ s'annule (fig. 9.8). En même temps les paires ordonnées de Cooper se détruisent et le gaz électronique passe à l'état normal.

Les substances à haute conductivité se caractérisent en règle générale par une faible interaction électron-phonon, de sorte que les paires de Cooper ne s'y forment pas et ces substances ne passent pas à l'état supraconducteur.

Selon la théorie de BCS, l'énergie de liaison des électrons par suite de l'échange de phonons et donc la température critique T_c sont proportionnelles à la température de Debye Θ_D qui dépend à son tour du poids atomique moyen et de la densité de la substance. Ceci explique l'effet isotopique qui s'observe dans la plupart des supraconducteurs.

L'absence d'échange d'énergie entre les paires de Cooper et le réseau cristallin conduit à une baisse notable de la conductibilité thermique de la substance lorsqu'elle passe à l'état supraconducteur. C'est ainsi par exemple que la conductibilité thermique du plomb est 100 fois plus faible à $T < T_c$ qu'à la température ordinaire.

L'anisotropie des cristaux se manifeste également dans la supraconductivité. La valeur de Δ dépend de la direction cristallographique et varie dans les limites de 10 à 20 %.

Propriétés magnétiques de supraconducteurs. — Lorsqu'une substance passe à l'état supraconducteur, le champ magnétique est expulsé de sa masse (fig. 9.9) si bien que le supraconducteur devient un diamagnétique parfait (*effet Meissner*). Un champ magnétique extérieur induit sur la surface du supraconducteur des courants qui engendrent à leur tour un champ magnétique qui compense complètement le champ extérieur dans tout le volume du corps. Le champ magnétique se concentre dans une mince couche près de la surface du supraconducteur et décroît suivant une loi exponentielle $B(r) = B_0 e^{-r/\lambda}$, où B_0 est l'induction magnétique près de la surface; r, la distance comptée à partir de la surface vers la profondeur du

corps; λ, un paramètre appelé profondeur de pénétration (distance sur laquelle l'induction magnétique tombe à la fraction 1/e de sa valeur de surface).

Lorsque la température s'élève au-dessus de $0{,}8T_c$, le paramètre λ commence à croître et devient infiniment grand pour $T = T_c$. A partir de cet instant le champ magnétique pénètre dans tout le volume du corps. La fonction $\lambda(T)$ s'exprime par

$$\lambda = \lambda_0 [1 - (T/T_c)^4]^{-1/2}, \tag{9.38}$$

où $\lambda_0 = \lambda |_{T=0}$ (de l'ordre de $5 \cdot 10^{-8}$ m).

L'augmentation de l'intensité du champ magnétique extérieur jusqu'à une valeur critique $\mathscr{H}_c$ fait passer la substance de l'état supraconducteur à l'état normal. Le champ critique $\mathscr{H}_c$ varie en fonction de la température suivant une loi

$$\mathscr{H}_c(T) = \mathscr{H}_0 [1 - 1{,}06 (T/T_c)^2] \tag{9.39}$$

au voisinage de $T = 0$ K et une loi

$$\mathscr{H}_c(T) = 1{,}73\mathscr{H}_0 (1 - T/T_c) \tag{9.40}$$

au voisinage de T_c, où $\mathscr{H}_0$ est l'intensité critique à $T = 0$ (fig. 9.10, *a*).

Les propriétés magnétiques des supraconducteurs dépendent de façon substantielle de leur type. On distingue des *supraconducteurs*

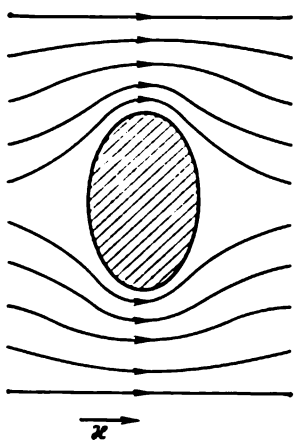


Fig. 9.9

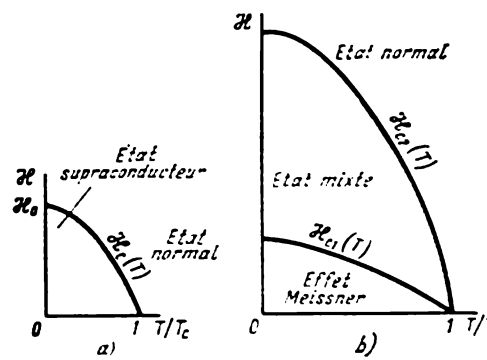


Fig. 9.10

de première espèce, ou « *mous* » et des *supraconducteurs de deuxième espèce*, ou « *durs* ». Les supraconducteurs de première espèce sont des métaux purs (excepté Nb) et ceux de deuxième espèce sont des métaux comportant un nombre suffisant de défauts (impuretés, dislocations, etc.), ainsi que divers composés et alliages. Le type de supraconducteur dépend du rapport entre la longueur de cohérence (dimension de

la paire) ξ et la profondeur de pénétration λ du champ. Ce rapport est égal à $\varkappa = \lambda/\xi < 1/\sqrt{2}$ pour les supraconducteurs de première espèce et à $\varkappa > 1/\sqrt{2}$ pour ceux de deuxième espèce ($\varkappa$ étant le paramètre de Ginzburg-Landau).

Le comportement de ces deux types de supraconducteurs dans un champ magnétique au voisinage de l'intensité critique est différent. Lorsque l'intensité du champ magnétique s'élève pour $T < T_c$, le supraconducteur de première espèce revient brusquement à l'état normal dès que $\mathscr{H}$ devient égale à $\mathscr{H}_c$. Dans des échantillons de forme cylindrique ce passage se fait simultanément dans tout le volume du corps si le champ magnétique extérieur est parallèle à l'axe du supraconducteur. Dans des corps de forme plus compliquée ainsi que dans le cas où le champ magnétique extérieur est non uniforme, la croissance de $\mathscr{H}$ fait apparaître d'abord des régions microscopiques d'état normal de dimensions de l'ordre de 1 mm (en des points où est réalisée la condition $\mathscr{H} = \mathscr{H}_c$) qui alternent avec des régions supraconductrices. C'est un *état intermédiaire*. C'est seulement pour $\mathscr{H} = \mathscr{H}_c$ qu'un cristal supraconducteur de première espèce revient entièrement à l'état normal.

Dans les supraconducteurs de deuxième espèce le passage à l'état normal s'effectue progressivement avec l'augmentation de l'intensité du champ magnétique extérieur, de $\mathscr{H}_{c1}$ à $\mathscr{H}_{c2}$. Dans cet intervalle la substance existe à la fois en deux phases : supraconductrice et normale (*état mixte*). La variation en fonction de la température des intensités critiques inférieure $\mathscr{H}_{c1}$ et supérieure $\mathscr{H}_{c2}$ est montrée sur la fig. 9.10, *b*.

Pour $\mathscr{H} > \mathscr{H}_{c1}$ le champ magnétique commence à pénétrer dans le cristal sous forme de filaments minces entourés par des tourbillons de courant supraconducteur dont chacun porte un quantum de flux magnétique $\frac{h}{2e} = 2{,}07 \cdot 10^{-15}$ Wb. La structure stratiforme des supraconducteurs a été mise en évidence expérimentalement par la méthode des figures en poudres. Le rayon du filament est de l'ordre de ξ, le champ s'annule à la distance λ du filament, c'est-à-dire qu'il englobe des régions considérables du supraconducteur. Lorsque $\mathscr{H}$ augmente, la concentration des filaments augmente elle aussi, les filaments se rapprochent et pour $\mathscr{H} = \mathscr{H}_{c2}$, lorsque la distance entre les filaments devient de l'ordre de λ, le supraconducteur revient complètement à l'état normal.

Les courbes de variation de l'induction magnétique dans un supraconducteur en fonction de l'intensité du champ magnétique extérieur (courbes d'aimantation) sont représentées sur la fig. 9.11. Dans un supraconducteur de première espèce l'induction magnétique est nulle jusqu'à l'instant où $\mathscr{H} = \mathscr{H}_c$, après quoi elle croît brusquement par suite du passage du supraconducteur à l'état normal (fig. 9.11, *a*). Dans un supraconducteur de deuxième espèce ce passage s'effectue progressivement pendant l'intervalle $\mathscr{H}_{c1}$-$\mathscr{H}_{c2}$

(fig. 9.11, *b*). Si le réseau cristallin présente des défauts multiatomiques, surtout des dislocations, la courbe a un caractère hystérétique, puisque les défauts empêchent les filaments de champ magnétique de quitter le supraconducteur lorsque $\mathcal{H}$ diminue.

L'état supraconducteur peut être détruit par le champ magnétique dû au courant circulant dans le supraconducteur si ce courant est supérieur à la valeur critique I_c. Des échantillons de forme cylindrique en métal pur satisfont à la règle de Silsbee : le courant critique I_c

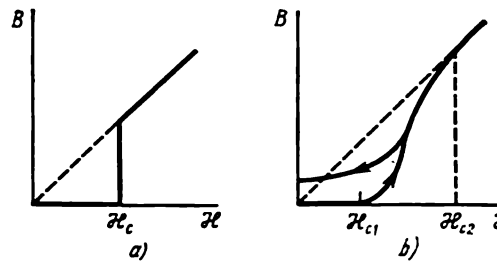


Fig. 9.11

est égal au courant engendrant $\mathcal{H}_c$. Pour des échantillons de petites dimensions (couches, fils) ainsi que pour des alliages, le champ produit par le courant I_c diffère de façon substantielle de $\mathcal{H}_c$ et dépend fortement des défauts dans la structure cristalline. Dans les supraconducteurs de deuxième espèce le courant critique augmente avec les imperfections dans la structure cristalline.

L'utilisation des supraconducteurs en forme de films minces (d'épaisseur inférieure à 500 nm) conduit à une croissance notable de l'intensité critique du champ magnétique si celui-ci est orienté parallèlement à la surface du film.

Mesure de la largeur de la fente énergétique. — La grandeur de la fente énergétique peut être déterminée en mesurant l'absorption d'un rayonnement par un supraconducteur, qui commence pour $h\nu \geqslant 2\Delta$. En effet, on a constaté une absorption intense d'un rayonnement électromagnétique à des fréquences de 10^{11} à 10^{12} Hz, ce qui correspond à une largeur de la fente près de 10^{-4} eV, c'est-à-dire de l'ordre de kT_c. Pourtant des mesures précises sont difficiles à réaliser du fait que cette gamme de fréquences se situe dans l'infrarouge lointain.

Des résultats nettement plus précis ont été obtenus par la mesure de l'effet tunnel entre un supraconducteur et un métal normal ou entre deux supraconducteurs à travers une mince couche d'oxydes (*effet Givert*). La caractéristique courant-tension d'un contact supraconducteur-diélectrique-métal et les diagrammes des énergies sont représentés sur la fig. 9.12. A l'équilibre, les niveaux de Fermi du métal E_{Fm} et du supraconducteur E_{Fc} sont identiques. L'échange d'électrons à travers la couche d'oxydes par effet tunnel ne se pro-

duit pas parce que les électrons doivent passer à des niveaux énergétiques libres situés à la même hauteur, or, comme on peut le voir sur la figure, de tels niveaux sont absents. Pourtant si une tension positive V est appliquée au supraconducteur, tous ses niveaux énergétiques seront abaissés de eV et en regard du niveau de Fermi du métal il y aura des niveaux énergétiques libres du supraconducteur auxquels peuvent passer par effet tunnel les électrons de conduction du métal. C'est pourquoi un courant commence à circuler à travers le contact à partir de la différence de potentiel $V_0 = \Delta/e$. Le point où

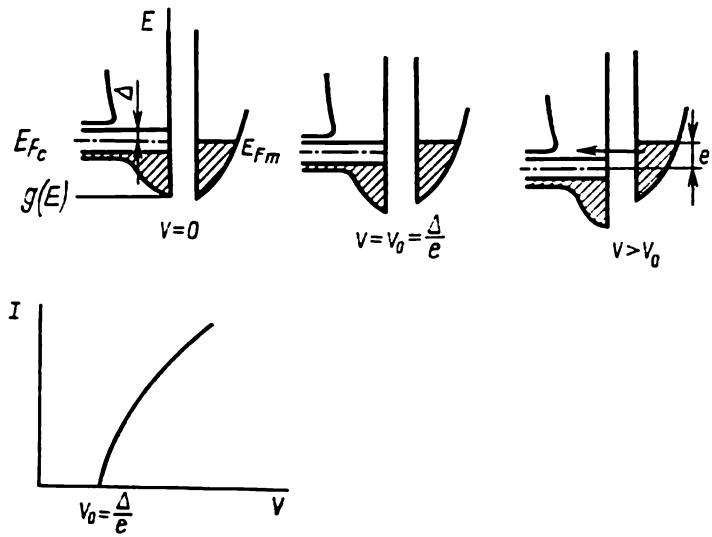


Fig. 9.12

le courant commence à croître correspond donc à V_0 sur la courbe courant-tension, à l'aide de ce point on peut déterminer la valeur de Δ.

Effets Josephson. — Josephson a découvert en 1962 deux nouveaux effets dans les supraconducteurs qui ont servi de base pour la réalisation d'appareils électroniques extrêmement précis. Il a montré que lorsque deux supraconducteurs sont mis en contact à travers une couche diélectrique d'épaisseur inférieure à 1 nm, il y a passage d'un courant électrique à travers ce contact sans tension extérieure appliquée (*effet Josephson continu* ou *stationnaire*).

Lorsque le courant à travers le contact dépasse une certaine valeur critique I_0, il apparaît une différence de potentiel V_1 et le courant commence à osciller entre les deux supraconducteurs à la fréquence $\nu = 2eV_1/h = 483{,}6 \cdot 10^6\ V_1$ MHz (*effet Josephson alternatif* ou *non stationnaire*). En même temps il y a émission d'un rayonnement électromagnétique cohérent monochromatique de faible puissance (de l'ordre de 10^{-12} W) à des fréquences de 10^4 à 10^5 MHz.

Dans le cas où le contact de deux supraconducteurs est soumis à l'action d'un signal en micro-ondes de fréquence ν, la caractéristique courant-tension présente des sauts de courants (fig. 9.13) pour des tensions V_n pour lesquelles est réalisée la condition $2eV_n = nh\nu$ ($n = 1, 2, 3, \ldots$). On assure ainsi une détection d'un rayonnement extérieur et cela avec un seuil de sensibilité jusqu'à 10^{-14} W, ce qui est supérieur de deux ordres de grandeur à la sensibilité de tout détecteur fonctionnant dans le domaine des ondes submillimétriques.

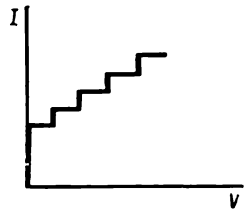


Fig. 9.13

Les effets Josephson sont dus à des phénomènes purement quantiques inhérents aux corps solides. Une paire d'électrons de Cooper se caractérise par une fonction d'onde qui définit la probabilité de disposition du centre des masses de cette paire. Comme toutes les paires ont des impulsions égales, il en est de même des longueurs d'onde de de Broglie. En outre, les phases des fonctions d'onde sont elles aussi les mêmes, ce qui résulte de l'ordre parfait des paires. Autrement dit, les fonctions d'onde des paires d'électrons de Cooper se confondent ; le mouvement est identique pour toutes les paires dans le cristal et peut donc se décrire par une seule fonction d'onde $\psi = Ce^{i\varphi}$ et $|\psi|^2$ définit la densité des paires d'électrons. La vitesse de mouvement des paires et le courant dans le supraconducteur sont proportionnels au gradient de phase de la fonction d'onde ($I \sim \nabla\varphi$).

Dans un supraconducteur, la différence de phase de la fonction d'onde entre ses points distincts est rigoureusement fixe, ce qui témoigne de l'ordre à grande distance dans la disposition des paires. A la frontière du cristal la fonction d'onde décroît rapidement, mais si la distance au deuxième supraconducteur est inférieure à 1 nm, les fonctions ψ des deux supraconducteurs se recouvrent et une différence de phase apparaît à l'endroit de recouvrement, car les phases des fonctions d'onde dans les deux supraconducteurs sont différentes. La différence de phase $\Delta\varphi$ est à l'origine du courant Josephson stationnaire $I = I_0 \sin \Delta\varphi$, où I_0 est le courant critique ($\sim$ 100 mA) déterminé par la résistance R de la jonction à $T > T_c$ et fortement dépendant du champ magnétique extérieur :

$$I_0 = \frac{\pi}{2} \frac{\Delta(T)}{eR} \operatorname{th} \frac{\Delta(T)}{2kT}. \qquad (9.41)$$

Lorsqu'une source extérieure est appliquée et la résistance de charge dans le circuit d'alimentation diminue, le courant I croîtra (de même que $\Delta\varphi$) et pour $I = I_0$, quand $\Delta\varphi = \pi/2$, la supraconductivité du diélectrique se trouve détruite et une différence de potentiel V_1 de quelques millivolts s'établit sur la jonction. Le calcul montre que dans ce cas la différence de phase devient en chaque point de la fonction une grandeur variable dans le temps, obéissant à la

condition $\frac{\partial \Delta\varphi}{\partial t} = \frac{2e}{h} V_1$, ce qui conduit à l'apparition d'un courant alternatif. Un échange de paires d'électrons se produit par effet tunnel entre les supraconducteurs mais comme l'énergie d'une paire effectuant un passage par effet tunnel doit rester inchangée, l'excès d'énergie obtenu grâce à la différence de potentiel V_1 est rayonné sous forme d'un quantum $h\nu = 2eV_1$ (l'énergie du quantum est égale à $2eV_1$, car la charge de la paire est de $2e$).

Les jonctions Josephson sont réalisées en déposant par évaporation, sur un support en verre, une couche de supraconducteur (d'étain par exemple), en l'oxydant et puis en déposant, également par évaporation, une deuxième couche supraconductrice.

Utilisation des propriétés supraconductrices des substances. — Le phénomène de supraconductivité trouve des applications industrielles de plus en plus nombreuses. Deux facteurs y contribuent: premièrement, les besoins croissants en aimants et lignes de transmission de très grande puissance et, deuxièmement, la mise au point des appareillages perfectionnés et économiques pour l'obtention des basses températures.

Une attention particulière est portée aux supraconducteurs de deuxième espèce caractérisés par une température critique élevée et par de fortes intensités du courant critique, ce qui permet de les utiliser dans des transformateurs de grande puissance (jusqu'à 10^6 kW) ainsi que pour l'obtention de champs magnétiques extrêmement forts dans des installations d'étude et de recherche. Le supraconducteur le plus connu est Nb_3Sn ($T_c = 18{,}05$ K, $\mathscr{H}_{c2} \approx 1{,}6 \cdot 10^7$ A/m) qui laisse passer des courants de densité jusqu'à 10^9 A/m^2. Dans des aimants supraconducteurs à bobinages en Nb_3Sn on a réalisé des champs jusqu'à 10^7 A/m. Les alliages Nb-Zr, Nb-Ti, Nb-Zr-Ti et autres trouvent eux aussi des applications. On a mis au point des projets de lignes de transport d'énergie de grande puissance par câbles supraconducteurs.

L'effet Meissner dans les supraconducteurs permet de réaliser des blindages magnétiques ainsi que des paliers supraconducteurs sans frottement pour les moteurs électriques et les gyroscopes. On peut également élaborer des bolomètres hautement sensibles fonctionnant dans l'infrarouge (ayant une sensibilité jusqu'à 10^{-12} W) basés sur la forte pente de variation de la résistance $\partial\rho/\partial T$ aux températures critiques dans un supraconducteur de première espèce. Dans des calculateurs électroniques on utilise des commutateurs supraconducteurs à haute vitesse (jusqu'à 10^{-9} s) appelés cryotrons et constitués par deux fils (ou films) ayant des intensités différentes des champs critiques. En faisant passer un faible courant dans le fil ayant la plus grande valeur de $\mathscr{H}_c$, on peut créer un champ magnétique qui fait passer à l'état normal le fil présentant l'intensité $\mathscr{H}_c$ la plus faible et donc contrôler le courant qui le traverse.

La découverte des effets Josephson a permis de réaliser plusieurs dispositifs électroniques de haute précision et en particulier des

détecteurs de rayonnements infrarouges, des oscillateurs UHF de très faible encombrement ($\sim 10^{-13}$ m^3) fonctionnant en ondes millimétriques et submillimétriques avec une puissance qui sera élevée, à ce qu'il paraît, jusqu'à 10 μW et ayant une haute pureté spectrale, une large gamme de fréquences et un mécanisme bien simple de changement de fréquence. On peut également prévoir la réalisation de commutateurs pour des circuits logiques, de magnétomètres de haute sensibilité (utilisant la variation de I_0 en fonction de $\mathcal{H}$), de galvanomètres, de changeurs de fréquence, etc. L'étude de l'effet Josephson alternatif a permis de déterminer pour la première fois le rapport h/e avec une haute précision (jusqu'à 10^{-3} %) à partir de la relation $h\nu = 2eV_1$.

Problème de la supraconductivité à haute température. — Le principal obstacle qui s'oppose à un large emploi des substances supraconductrices est la nécessité de faire fonctionner des installations à la température de l'hélium liquide, ce qui présente de grandes difficultés techniques et n'est pas toujours économiquement justifié. L'apparition de supraconducteurs ayant des températures critiques voisines des températures ordinaires pourrait produire une vraie révolution en électrotechnique.

Dans le cas où des paires d'électrons sont formées par l'intermédiaire des phonons la température critique $T_c \approx 0{,}1\ \Theta_D$ et comme $\Theta_D \approx 100$ à 400 K, la température T_c ne peut pas excéder 40 K. Une des dernières acquisitions est l'obtention d'un alliage à base de niobium ayant une température critique $T_c = 23$ K et pouvant donc fonctionner dans l'atmosphère d'hydrogène liquide dont la température d'ébullition est égale à 20,3 K.

Pour obtenir une hausse appréciable de la température critique il est nécessaire de réaliser des structures dans lesquelles la formation de paires d'électrons ne serait pas liée à l'échange de phonons. La théorie de telles structures est déjà développée mais leur réalisation pratique reste problématique. On envisage en particulier de créer des conditions dans lesquelles les paires d'électrons seraient formées grâce à l'échange d'excitons qui possèdent par rapport aux phonons des fréquences d'oscillations limites plus élevées et donc un équivalent plus haut de température de Debye ($\Theta_D \approx 10^3$ à 10^5 K). Ginzburg a proposé une structure prometteuse du type « sandwich » dans laquelle les couches diélectriques alternent avec des couches métalliques minces (1 à 3 nm) et le déplacement des excitons dans le diélectrique favorise la formation de paires d'électrons dans le métal. On envisage également d'utiliser des molécules polymères supraconductrices à longue chaîne dans lesquelles les électrons de conduction se déplacent le long des axes des molécules et les forces d'attraction sont assurées par des oscillations des électrons dans des ramifications latérales de la chaîne. Il en résulterait une élévation de la température critique T_c jusqu'à 2400 K. Pourtant la faible stabilité d'une telle structure laisse un doute sur la possibilité de sa réalisation pratique.

§ 9.4. Semi-conducteurs dans des champs électriques forts

La loi d'Ohm pour un semi-conducteur (9.22) affirmant la proportionnalité de la densité de courant à l'intensité du champ électrique appliqué a été obtenue dans l'hypothèse où la concentration des porteurs de charges et le temps de relaxation (et donc la mobilité des porteurs de charges) sont indépendants de la valeur de $\mathscr{E}$. Or, une telle hypothèse n'est justifieé que pour des champs relativement faibles. Pour des intensités suffisamment élevées du champ, la concentration et la mobilité des porteurs de charges deviennent une fonction de $\mathscr{E}$ et la loi d'Ohm cesse d'être valable. De surcroît, dans certaines conditions, des états instables peuvent se produire et provoquer des oscillations du courant dans le semi-conducteur.

Variation de la mobilité des porteurs de charges en fonction de l'intensité de champ électrique extérieur. — Le temps de relaxation égal approximativement au temps du libre parcours moyen d'une particule peut être défini par le rapport du libre parcours moyen de l'électron entre deux collisions consécutives à sa vitesse moyenne :

$$\langle \tau \rangle = \langle \Lambda_e \rangle / \langle v \rangle. \tag{9.42}$$

La vitesse v de l'électron vaut à son tour la somme de la vitesse v_0 de l'agitation thermique et de la vitesse de dérive $v_{der} = \mu_n \mathscr{E}$ acquise sous l'effet du champ électrique. Dans des champs faibles, $v_{der} \ll v_0$ et l'influence du champ sur la valeur de $\langle \tau \rangle$ et donc sur la mobilité des porteurs de charges est négligeable. Cependant, lorsque l'intensité de champ $\mathscr{E}$ augmente, l'énergie $e\mathscr{E} \langle \Lambda_e \rangle$ accumulée par l'électron sur le libre parcours moyen accuse une croissance appréciable et, pour une certaine valeur $\mathscr{E} = \mathscr{E}_{cr}$, devient égale à l'énergie moyenne de l'agitation thermique :

$$e\mathscr{E}_{cr} \langle \Lambda_e \rangle = \frac{3}{2} kT. \tag{9.43}$$

L'intensité du champ critique (en V/m) définie à partir de (9.43)

$$\mathscr{E}_{cr} = \frac{3}{2} \frac{kT}{e \langle \Lambda_e \rangle} \approx 10^6 \tag{9.44}$$

sépare les régions des champs faibles et des champs forts dans lesquelles le caractère de mouvement des électrons est nettement différent. L'intensité du champ critique dépend du type de semi-conducteur et de sa concentration en impureté et accuse une baisse notable lorsque la température diminue. La vitesse de dérive est proportionnelle à la mobilité des porteurs de charges et, comme la mobilité des électrons est plus grande que celle des trous, la valeur de $\mathscr{E}_{cr}$ est plus petite pour les semi-conducteurs de type n que pour les semi-conducteurs de type p et donc l'écart à la loi d'Ohm commence plus tôt dans les semi-conducteurs de type n que dans ceux de type p.

L'énergie E reçue par l'électron sur le libre parcours moyen est transférée au cours de l'acte de diffusion aux atomes ou aux ions du réseau, le temps de relaxation dépendant dans ce cas de façon substantielle de E. Dans des champs forts, l'énergie de l'électron se détermine principalement par la composante de dérive $E = e\mathscr{E}\langle\Lambda_e\rangle$ et est donc proportionnelle à l'intensité de champ $\mathscr{E}$.

On peut montrer que dans le cas de la diffusion par les vibrations thermiques du réseau le temps de relaxation et la mobilité des porteurs de charges sont proportionnels à $E^{-1/2}$ si bien que pour le mécanisme de la diffusion électron-phonon $\mu_n \sim \mathscr{E}^{-1/2}$. Dans la diffusion des porteurs de charges par des impuretés ionisées, $\tau \sim E^{3/2}$ et $\mu_n \sim \mathscr{E}^{3/2}$. On voit donc que dans des champs forts la mobilité des porteurs de charges dépend de l'intensité du champ extérieur appliqué et la loi d'Ohm n'est pas observée: la mobilité des porteurs de charges et le courant peuvent soit augmenter, soit diminuer, lorsque $\mathscr{E}$ croît, suivant le mécanisme de la diffusion.

Dans des champs électriques de forte intensité, l'énergie cinétique moyenne des électrons est plus grande que l'énergie thermique d'équilibre correspondant à la température du réseau. Cela est équivalent à une élévation de la température du gaz électronique qu'une excitation extérieure (qui peut être assurée par d'autres procédés, à l'aide de quanta de lumière par exemple) a fait passer dans l'état hors d'équilibre. Les électrons excités dont l'énergie moyenne est supérieure à l'énergie thermique en équilibre sont appelés *électrons chauds* et le processus d'excitation lui-même s'appelle échauffement du gaz électronique.

En introduisant la notion de *température du gaz électronique* (température électronique) T_e, on suppose que la distribution de Maxwell-Boltzmann reste valable pour les électrons chauds, ce qui est une hypothèse non confirmée expérimentalement dans des champs forts. Pourtant, pour la commodité, on convient d'utiliser le terme « température électronique » en la définissant de même que dans la statistique de Maxwell-Boltzmann, à partir de la condition $\left\langle\frac{m_e v^2}{2}\right\rangle = \frac{3}{2}kT_e$. Pour le silicium et le germanium, le rapport de la température électronique à la température du réseau cristallin peut se déterminer par l'expression

$$\frac{T_e}{T} = \frac{1}{2}\left\{1 + \left[1 + \frac{3\pi}{8}\left(\frac{\mu_{n0}\mathscr{E}}{v_{son}}\right)^2\right]^{1/2}\right\}, \qquad (9.45)$$

où μ_{n0} est la mobilité des électrons dans des champs faibles; v_{son}, la vitesse du son dans le cristal.

Comme une augmentation de l'intensité du champ extérieur provoque une élévation de la température du gaz électronique, la dépendance $\mu_n(\mathscr{E})$ est qualitativement la même que celle traduite par la courbe $\mu_n(T)$, c'est-à-dire que si l'intensité de champ augmente, la mobilité des porteurs de charges commence d'abord à croître et

puis elle diminue progressivement par suite de la diffusion des électrons par des phonons acoustiques (fig. 9.14).

Dans des champs d'intensité supérieure à 10^6 V/m, la mobilité des porteurs de charges commence à décroître rapidement et devient proportionnelle à $\mathcal{E}^{-1}$, alors que la vitesse de dérive et le courant atteignent leurs valeurs de saturation. Cela est lié à la diffusion des électrons par des phonons optiques qui peuvent être excités par des électrons chauds dans des champs forts, ce qui explique pourquoi la vitesse de dérive limite dans le semi-conducteur ne dépasse pas 10^5 m/s. Les courbes expérimentales traduisant la variation de la

Fig. 9.14

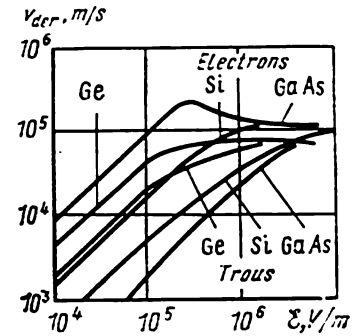


Fig. 9.15

vitesse de dérive des porteurs de charges en fonction de l'intensité de champ électrique extérieur dans le germanium, le silicium et l'arséniure de gallium sont montrées sur la fig. 9.15.

Variation de la concentration des porteurs de charges en fonction de l'intensité du champ électrique extérieur. — La variation de la conductivité électrique en fonction de l'intensité du champ extérieur due à la variation de la mobilité des porteurs de charges et en particulier la saturation du courant dans des champs électriques forts sont observées expérimentalement pour certains semi-conducteurs dans des conditions assurant la constance de la concentration des porteurs de charges. Pourtant on observe dans la plupart des cas pour $\mathcal{E} > \mathcal{E}_{cr}$ une augmentation brusque exponentielle du courant provoquée par l'augmentation du nombre de porteurs de charges dans le semi-conducteur sous l'effet d'un champ extérieur de forte intensité. Les causes d'augmentation de la concentration des porteurs de charges peuvent être constituées par l'ionisation thermoélectronique, l'ionisation par choc et l'ionisation électrostatique.

L'*ionisation thermo-électronique* détermine le processus de croissance du nombre de porteurs de charges dans des champs d'intensité de 10^5 à 10^7 V/m et consiste en une déformation des puits de potentiel des atomes donneurs sous l'effet du champ électrique et en une diminution de l'énergie d'activation. La forme du puits de potentiel en l'absen-

LLE DE LYON

ce et en présence de champ électrique fort est montrée sur la fig. 9.16. L'énergie nécessaire pour arracher un électron à un atome d'impureté diminue par suite de la réduction de la barrière de potentiel sur la frontière du puits d'une quantité $\Delta E = a\mathscr{E}^{1/2}$, où $a = \left(\frac{e^3}{\pi\varepsilon_r\varepsilon_0}\right)^{1/2}$. La réduction de ΔE de l'énergie d'activation entraîne à son tour une

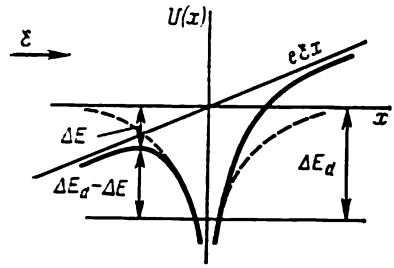


Fig. 9.16

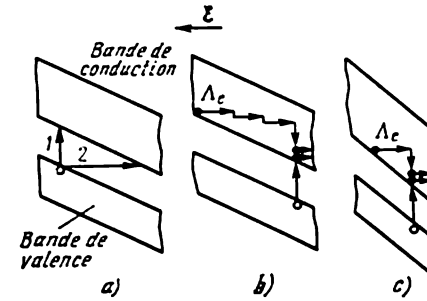


Fig. 9.17

augmentation de la concentration des électrons dans la bande de conduction :

$$n = (N_d N_c)^{1/2} e^{-\frac{\Delta E_d - \Delta E}{2kT}} = n_0 e^{\frac{\Delta E}{2kT}} = n_0 e^{A\sqrt{\mathscr{E}}}, \qquad (9.46)$$

où n_0 est la concentration des porteurs de charges pour $\mathscr{E} = 0$; $A = a/(2kT)$.

La variation de la conductivité par suite de l'ionisation thermo-électronique se décrit respectivement par l'expression

$$\sigma_{extr} = \sigma_{extr\,0} e^{A\sqrt{\mathscr{E}}}, \qquad (9.47)$$

qui porte le nom de *loi de Frenkel*. Ici, $\sigma_{extr\,0}$ est la conductivité pour $\mathscr{E} < \mathscr{E}_{cr}$.

Dans des champs voisins des champs critiques la fonction $\sigma_{extr}(\mathscr{E})$ prend une forme légèrement différente (*loi de Pool*):

$$\sigma_{extr} = \sigma_{extr\,0} e^{B(\mathscr{E} - \mathscr{E}_{cr})}. \qquad (9.48)$$

Dans un champ électrique uniforme l'énergie potentielle d'un électron étant $U = -e\mathscr{E}x$, la structure des bandes d'un cristal placé dans un tel champ se trouve modifiée: les bandes sont inclinées par rapport à l'axe de coordonnées d'un angle φ tel que $\operatorname{tg}\varphi = e\mathscr{E}$ (fig. 9.17). En même temps, le champ extérieur conduit à la levée de la dégénérescence et à la décomposition des niveaux énergétiques (effet Stark) si bien que les bandes permises s'élargissent au détriment des bandes interdites. Dans ces conditions, le passage d'un

électron dans la bande de conduction à partir de la bande de valence ou des niveaux d'impureté devient possible soit grâce à l'énergie supplémentaire acquise au cours des collisions avec d'autres électrons (transition *1* de la fig. 9.17, *a*), soit par effet tunnel à travers la bande interdite sans changement de l'énergie (transition *2* de la fig. 9.17, *a*). La première transition correspond à l'ionisation par choc et la seconde, à l'ionisation électrostatique.

L'*ionisation par choc* se produit dans des semi-conducteurs soumis à des champs électriques d'intensité de 10^6 à 10^8 V/m. Dans un tel champ un électron de conduction peut acquérir une énergie suffisante pour l'ionisation d'un atome de semi-conducteur. Cette énergie sera transférée à l'atome lors de la collision inélastique si bien que l'un des électrons de l'atome passera dans la bande de conduction. On voit que ce sont déjà deux électrons qui acquièrent de l'énergie dans le champ et le processus d'ionisation prend ainsi l'allure d'une avalanche.

Avec des intensités du champ électrique relativement faibles, l'électron ne peut pas accumuler sur le libre parcours moyen Λ_e l'énergie suffisante pour l'ionisation d'un atome neutre, mais comme la perte d'énergie lors d'une collision est inférieure à son accroissement entre les collisions, l'électron peut recevoir de la part du champ l'énergie d'ionisation par suite de plusieurs collisions consécutives (fig. 9.17, *b*). Une telle ionisation par étapes, dite *ionisation à basse tension*, s'accompagne d'une augmentation appréciable de la vitesse de mouvement désordonné des électrons. Dans des champs plus intenses, l'électron peut acquérir l'énergie suffisante pour l'ionisation d'un atome sur un seul libre parcours (fig. 9.17, *c*). C'est l'*ionisation à haute tension* qui s'accompagne de l'augmentation de la vitesse de mouvement ordonné (d'ensemble) des électrons. Les trous qui se déplacent dans la bande de valence sont capables eux aussi de produire l'ionisation par choc et de s'accroître en avalanche.

Dans des champs d'intensité de 10^8 à 10^9 V/m, c'est-à-dire pour des tensions qui précèdent le claquage, on observe le passage par effet tunnel des électrons de la bande de valence dans la bande de conduction (*ionisation électrostatique* ou *effet Zener*). La probabilité w d'une telle transition se détermine par la largeur de la bande interdite et l'intensité du champ électrique:

$$w = \exp\left[-\frac{8\pi\sqrt{2m_n^*}\,(\Delta E_g)^{3/2}}{3eh\mathscr{E}}\right]. \qquad (9.49)$$

Une élévation de l'intensité du champ jusqu'à 10^9 V/m provoque une brusque augmentation de la concentration des électrons qui ont passé par effet tunnel dans la bande de conduction. L'ionisation électrostatique peut être distinguée des autres types d'ionisation du fait que la probabilité de transition est indépendante de la température du semi-conducteur.

Dans un état stationnaire, la croissance en avalanche du courant est limitée par les processus de recombinaison, car le nombre d'actes

de recombinaison est proportionnel au nombre de porteurs de charges. Pourtant dans des champs d'intensité supérieure à 10^8 ou 10^9 V/m, la conductibilité doit s'accroître brusquement parce que les processus de recombinaison des porteurs de charges ne peuvent plus compenser leur croissance en avalanche, ce qui conduit au claquage du semi-conducteur.

Effet Gunn.— Dans des échantillons homogènes de certains semi-conducteurs possédant une structure complexe des bandes d'énergie peuvent prendre naissance des oscillations à haute fréquence du courant sous l'effet d'un champ électrique continu de forte intensité dépassant une certaine valeur du seuil $\mathscr{E}_1$. La fréquence de ces oscillations est proportionnelle à la vitesse de dérive des porteurs de charges et inversement proportionnelle à la longueur de l'échantillon dans le sens du champ appliqué. Cet effet porte le nom de Gunn qui l'a découvert en 1963. La cause de l'*effet Gunn* est constituée par la variation de la mobilité des porteurs de charges dans le semi-conducteur lorsque l'intensité du champ extérieur augmente.

Une particularité caractéristique des substances dans lesquelles se manifeste l'effet Gunn est la présence d'au moins deux minimums (*vallées*) dans le diagramme des énergies E (k) de la bande de conduction, séparées par une distance énergétique et telles que la mobilité des porteurs de charges est plus petite dans la vallée supérieure faiblement peuplée par les électrons en l'absence de champ extérieur que dans la vallée inférieure. L'arséniure de gallium GaAs en particulier possède une structure des bandes d'énergies de ce type. C'est dans ce semi-conducteur que l'on a observé pour la première fois des oscillations électriques pour une intensité du champ extérieur supérieure à $3 \cdot 10^5$ V/m.

La structure d'une bande de conduction à deux vallées est montrée sur la fig. 9.18. Pour l'arséniure de gallium $\Delta \approx 0{,}36$ eV. Une chose importante est que les masses effectives des électrons se trouvant dans des vallées différentes se distinguent nettement du fait de la différence de rayons de courbure des courbes E (k). La masse effective des électrons se trouvant dans la vallée inférieure est $m_{n1}^* = 0{,}072\ m_e$, alors que celle des électrons de la vallée supérieure vaut $m_{n2}^* = 1{,}2\ m_e$. Par conséquent, la mobilité des électrons est beaucoup plus faible dans la vallée supérieure que dans la vallée inférieure [$\mu_{n1} \approx 0{,}5$ m²/(V·s), $\mu_{n2} \approx 0{,}02$ m²/(V·s)].

A la température ordinaire, $kT \ll \Delta$ et les électrons de conduction, obéissant à la statistique de Maxwell-Boltzmann, sont pratiquement absents dans la vallée supérieure parce que l'énergie d'agitation thermique est insuffisante pour faire passer les électrons de la vallée inférieure dans la vallée supérieure. Ainsi, la densité de courant s'exprime par

$$j = en\mu_{n1}\mathscr{E}, \tag{9.50}$$

où n est la concentration des électrons dans la bande de conduction.

Dans des champs électriques suffisamment intenses, l'énergie moyenne des porteurs de charges s'accroît, le gaz électronique s'échauffe et certains électrons acquièrent une énergie suffisante pour franchir l'intervalle Δ séparant les minimums énergétiques si bien que la concentration des électrons dans la vallée supérieure

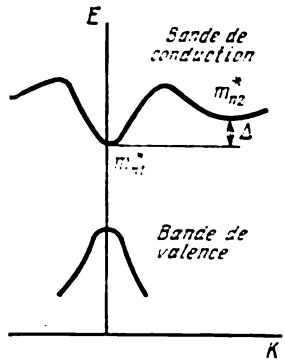


Fig 9.18

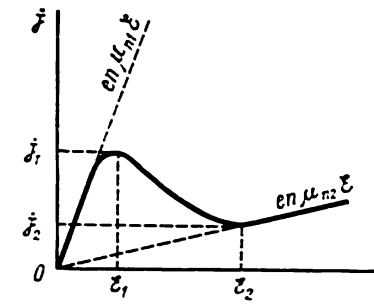


Fig. 9.19

accuse une croissance notable. Dans ce cas la densité de courant a pour expression

$$j = e\,(n_1\mu_{n1} + n_2\mu_{n2})\mathscr{E}, \tag{9.51}$$

où n_1 et $n_2 = n - n_1$ sont les concentrations des porteurs de charges dans les vallées inférieure et supérieure respectivement.

Introduisons la notion de vitesse de dérive moyenne v_{der} en mettant l'expression (9.51) sous la forme

$$j = e\,(n_1\mu_{n1} + n_2\mu_{n2})\mathscr{E} = env_{der}, \tag{9.52}$$

d'où

$$v_{der}(\mathscr{E}) = \frac{\mu_{n1}n_1(\mathscr{E}) + \mu_{n2}n_2(\mathscr{E})}{n}\,\mathscr{E}. \tag{9.53}$$

Si la décroissance de $n_1(\mathscr{E})$ est plus rapide que celle de $\mathscr{E}^{-1}$, alors, vu que $\mu_{n2} \ll \mu_{n1}$, la vitesse de dérive et le courant diminueront lorsque l'intensité du champ augmentera dans des limites où s'effectue un passage intense des électrons dans la vallée supérieure. Après que la masse principale d'électrons a passé dans la vallée supérieure le courant commence de nouveau à croître linéairement avec l'intensité du champ:

$$j = en\mu_{n2}\mathscr{E}. \tag{9.54}$$

Ainsi, les courbes traduisant les variations de la densité de courant et de la vitesse en fonction de l'intensité du champ électrique appliqué comportent des parties descendantes (fig. 9.19 et 9.15 pour GaAs). Dans la partie tombante de la caractéristique en N traduisant la fonction $j(\mathscr{E})$ la conductance différentielle $\sigma' = dj/d\mathscr{E}$ est néga-

tive, ce qui conduit comme on le sait à l'apparition d'états instables du système.

Lorsqu'un semi-conducteur à caractéristique en N est placé dans un champ électrique uniforme d'intensité supérieure à la valeur de seuil, il y a tendance à la décomposition du cristal homogène en des régions caractérisées par une conductance et une intensité de champ nettement différentes.

Plaçons le semi-conducteur dans un champ électrique d'intensité $\mathscr{E}_1$. Dans ce cas la densité de courant sera maximale : $j_1 = env_1 = en\mu_{n1}\mathscr{E}_1$. Supposons que dans une certaine région $(x_1 - x_2)$ du cristal l'intensité de champ devient un peu supérieure à $\mathscr{E}_1$ par suite

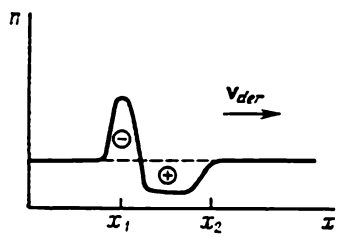


Fig. 9.20

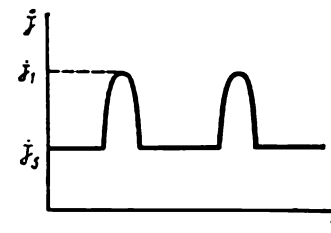


Fig. 9.21

d'une hétérogénéité de structure ou d'une fluctuation aléatoire. Comme le montre la fig. 9.19, une augmentation de l'intensité du champ entraîne une diminution de la densité de courant dans la zone de fluctuation par suite de la diminution de la vitesse de dérive des électrons qui s'accumulent de ce fait dans le plan x_1 (fig. 9.20) et retardent par rapport au plan x_2 en y laissant une charge positive non compensée et en formant une couche dipolaire entre x_1 et x_2 (*domaine de haut champ électrique*). La formation de la couche dipolaire provoque à son tour une augmentation de l'intensité de champ dans les limites de $x_1 - x_2$ et renforce le ralentissement de la vitesse des électrons.

Si la tension fournie par la source extérieure est constante, l'augmentation de l'intensité du champ dans le domaine entraîne sa diminution jusqu'à $\mathscr{E}_3 < \mathscr{E}_1$ dans le reste de l'échantillon et donc une baisse jusqu'à $v_3 \approx 0{,}6\ v_1$ de la vitesse de mouvement des électrons à l'extérieur du domaine. Quand les vitesses des électrons à l'extérieur et à l'intérieur du domaine deviennent égales, l'intensité du champ dans le domaine cesse de croître et $v_3 = \mu_{n1}\mathscr{E}_3 = \mu_{n2}\mathscr{E}_d$, où $\mathscr{E}_d$ est l'intensité du champ à l'intérieur du domaine. Comme l'intensité du champ à l'extérieur du domaine est inférieure à $\mathscr{E}_1$, il ne se forme dans le cristal qu'un seul domaine de haut champ et en règle générale ce domaine prend naissance au niveau de l'inhomogénéité due à la cathode (borne négative de la source extérieure).

Le champ extérieur force le domaine à se déplacer du point de

sa formation vers l'anode avec la vitesse v_3. Tant que le domaine parcourt l'échantillon de la cathode à l'anode, la densité de courant dans l'échantillon vaut $j_3 = env_3 = en\mu_{n1}\mathcal{E}_3$, mais à l'instant où le domaine atteint l'anode et se détruit, elle s'élève brusquement jusqu'à j_1 tandis que l'intensité du champ devient égale à $\mathcal{E}_1$ (fig. 9.21). C'est ainsi que sont créées les conditions pour la formation d'un domaine suivant et tout le processus se répète périodiquement à la fréquence $\omega = 2\pi \frac{v_3}{L}$, L étant la longueur de l'échantillon. La vitesse de propagation du domaine $v_3 \approx 10^5$ m/s et la longueur de l'échantillon $L \approx 10^{-5}$ m, de sorte que les fréquences des oscillations produites sont de l'ordre de 10 GHz. Le courant dans le circuit extérieur présente des oscillations U.H.F. qui peuvent servir de source de rayonnement électromagnétique.

L'oscillateur à effet Gunn peut fonctionner tant en *régime de transit* ordinaire qu'en certains autres régimes. Il peut être intercalé par exemple dans un système oscillant à haute surtension qui assure une tension supérieure à la valeur de seuil seulement pendant une partie de la période d'oscillations de sorte que le domaine se détruit avant d'avoir parcouru tout l'échantillon semi-conducteur (*régime de suppression* ou *d'extinction du domaine*). Un autre régime est également possible au cours duquel le domaine arrive à parcourir tout l'échantillon, mais le domaine suivant ne prend naissance que lorsque la tension aux bornes du système oscillant atteint de nouveau sa valeur de seuil (*régime avec retard à la formation des domaines*). Les deux régimes assurent une amélioration considérable du rendement de l'oscillateur Gunn.

Si l'échantillon est soumis à la fois à un champ continu d'intensité supérieure à celle de seuil et à un champ U.H.F. de fréquence plusieurs fois plus élevée que la fréquence des oscillations définie par le rapport v_3/L (l'intensité résultante tombe alors pendant une petite partie de la période au-dessous de l'intensité de seuil), plusieurs domaines faibles, incomplètement formés, peuvent y apparaître simultanément; ils ne troublent pas de façon notable l'homogénéité du champ dans le cristal et arrivent à s'annuler pendant que $\mathcal{E} < \mathcal{E}_1$. Dans ce cas le semi-conducteur se comporte comme une résistance négative et la fréquence d'oscillations générées se détermine par les paramètres du montage utilisant le semi-conducteur et non par les dimensions de celui-ci. Un tel régime appelé *régime de limitation de l'accumulation de la charge d'espace* permet d'augmenter la longueur du semi-conducteur et donc d'élever la tension de claquage et la puissance tout en augmentant considérablement la fréquence d'oscillation.

Dans des échantillons de section variable, l'intensité du champ et donc le point de formation du domaine dépendent de la tension appliquée et de la coordonnée longitudinale. En faisant varier la tension, on peut modifier la position de la région où l'intensité atteint sa valeur de seuil $\mathcal{E}_1$ et le domaine prend naissance; ce pro-

cédé permet donc de faire varier la longueur du parcours du domaine jusqu'à l'anode et la fréquence des oscillations. Un tel accord électronique assure le changement de fréquences de travail dans une vaste gamme.

A la différence des autres types d'oscillateurs U.H.F. à semi-conducteurs, dans les oscillateurs Gunn la transformation de la puissance de courant continu en puissance de courant alternatif s'effectue sur toute la longueur du cristal, ce qui permet d'obtenir une puissance de rayonnement importante. Les oscillateurs à effet Gunn peuvent fonctionner dans la gamme de 1 à 200 GHz en fournissant pendant l'impulsion des puissances variant de quelques dixièmes de watt à plusieurs kilowatts avec un rendement jusqu'à 30%. A ce qu'il paraît, les valeurs limites qui peuvent être obtenues avec les oscillateurs Gunn sont d'environ 500 GHz pour la fréquence et d'environ 400 kW pour la puissance.

Les principales substances utilisées pour la réalisation des oscillateurs Gunn sont l'arséniure de gallium GaAs ($\mathcal{E}_1 \approx 3 \cdot 10^5$ V/m) et le phosphure d'indium InP ($\mathcal{E}_1 \approx 6 \cdot 10^5$ V/m). Les solutions solides du type $A^{III}B^{V}_{x}C^{V}_{1-x}$ et $A^{III}_{x}B^{V}_{1-x}C^{V}$ semblent elles aussi vouées à un avenir prometteur. L'effet Gunn s'observe également dans InSb, InAs, CdTe, ZnSe et Ge mais pour plusieurs raisons ces substances ne peuvent pas concurrencer victorieusement GaAs et InP.

La construction d'un oscillateur Gunn est en principe bien simple : c'est une plaque mince (1 à 100 μm) de semi-conducteur de résistivité comprise entre 0,01 à 0,1 Ω·m fixée entre des contacts métalliques, mais sa réalisation pratique entraîne quelques difficultés technologiques importantes liées notamment à la nécessité d'assurer une haute homogénéité des propriétés du cristal (sinon les domaines se formeront à des endroits différents de l'échantillon).

Une construction simple, une longue durée de vie, une basse tension de travail et une forte puissance de sortie, toutes ces performances valent aux oscillateurs à effet Gunn (que l'on appelle encore diodes Gunn) un emploi de plus en plus large dans les appareils radio-électroniques comme oscillateurs locaux de radar et sources d'alimentation des amplificateurs paramétriques, dans les réseaux de phase, ainsi que pour l'amplification des oscillations U.H.F., dans l'opto-électronique, dans les calculateurs électroniques, etc.

§ 9.5. Phénomènes thermoélectriques, galvanomagnétiques et thermomagnétiques dans les solides

Les phénomènes cinétiques dans les cristaux dus à la variation de la fonction de distribution des électrons lors d'une action simultanée de plusieurs facteurs perturbateurs — de champs électrique et magnétique et d'un gradient de température — se classent suivant le type de forces exercées en trois groupes principaux : *thermoélectriques*, *galvanomagnétiques* et *thermomagnétiques*.

Phénomènes thermoélectriques. — Ils réunissent un groupe de processus physiques conditionnés par les transformations mutuelles de l'énergie d'agitation thermique et de l'énergie de courant électrique. Dans ce groupe on range généralement trois effets réversibles: l'effet Seebeck, l'effet Peltier et l'effet Thomson.

L'*effet Seebeck* consiste en ce que dans un circuit électrique constitué d'éléments faits en matériaux différents et mis en série prend naissance une f.é.m. thermoélectrique si les jonctions des matériaux sont portées à des températures différentes. Lorsqu'un tel circuit est fermé, il est parcouru par un courant électrique. Le changement du signe de la différence de température fait changer le sens de circulation du courant. Le circuit formé de deux conducteurs différents est appelé couple thermoélectrique ou thermocouple. La valeur de la f.é.m. thermoélectrique dépend de la température des contacts et de la nature des substances:

$$V_0 = \int_{T_1}^{T_2} \alpha(T)\, dT. \qquad (9.55)$$

Ici, V_0 est la f.é.m. thermoélectrique; T_1 et T_2 sont les températures des contacts ($T_2 > T_1$); $\alpha(T) = dV_0/dT$ est la f.é.m. thermoélectrique différentielle (appelée encore coefficient de f.é.m. thermoélectrique ou pouvoir thermoélectrique) qui dépend de la température ainsi que du type de matériaux, du procédé de leur traitement et de la concentration des impuretés.

Dans un petit intervalle de température, α peut être considéré comme constant et $V_0 = \alpha(T_2 - T_1)$. Les valeurs de α pour des jonctions métalliques sont de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-4} V/degré.

L'*effet Peltier*, l'inverse de l'effet Seebeck, est le suivant: lorsqu'un courant électrique traverse un circuit constitué de conducteurs en matériaux différents on constate, en plus du dégagement de la chaleur Joule, l'absorption ou le dégagement (suivant le sens de circulation du courant et la nature de la substance) d'une certaine quantité de chaleur $Q_P = \Pi It$, où Π est le coefficient Peltier dépendant de la nature des substances mises en contact; I, l'intensité de courant, t, le temps.

Ainsi, dans un circuit contenant des conducteurs faits en matériaux différents, les températures des contacts seront différentes. L'inversion du sens de courant provoque le changement de signe de Q_P et une variation de la température des contacts.

Dans le cas de l'*effet Thomson* la circulation d'un courant électrique à travers un conducteur homogène présentant un gradient de température suivant sa longueur (à température non uniforme) provoque dans le volume du conducteur, en plus du dégagement de la chaleur Joule, l'absorption d'une chaleur Q_τ si le courant est opposé à grad T. Si le courant circule dans le sens contraire, une même quantité de chaleur est dégagée dans le conducteur, cette quantité

étant $Q_\tau = It \int_{T_1}^{T_2} \tau(T)\, dT$, où $\tau = \tau(T)$ est le coefficient Thomson dépendant de la température et de la nature de la substance. Dans un petit intervalle de température, $Q_\tau = \tau It (T_2 - T_1)$. Tous les effets indiqués plus haut sont intimement liés l'un à l'autre et se manifestent simultanément, car ils sont tous déterminés par la variation de la fonction de distribution statistique. Par voie de conséquence, les coefficients de f.é.m. thermoélectrique, de Peltier et de Thomson sont liés entre eux. En partant des lois de la thermodynamique on peut écrire

$$\left.\begin{aligned} d\Pi/dt &= \alpha + \tau_1 - \tau_2, \\ \Pi &= \alpha T. \end{aligned}\right\} \tag{9.56}$$

D'où

$$d\alpha/dT = (\tau_1 - \tau_2)/T. \tag{9.57}$$

Ici, τ_1 et τ_2 sont les coefficients Thomson pour les deux conducteurs mis en contact.

Connaissant α, on peut trouver les valeurs des autres coefficients.

Au point de vue de la théorie électronique du solide les effets thermoélectriques peuvent être expliqués comme il suit.

En l'absence de champ extérieur et de gradient de température la fonction de distribution des électrons de conduction est symétrique dans l'espace des impulsions et des coordonnées. L'application d'un champ extérieur trouble la symétrie de la distribution, ce qui conduit à l'apparition d'un courant électrique. Dans ce cas l'énergie cinétique moyenne des électrons diffère de celle en équilibre et pour chaque substance il s'établit sa propre valeur de l'énergie dépendant de la structure de bandes d'énergies, de la concentration des électrons et du mécanisme de leur diffusion. L'énergie totale des électrons est différente de part et d'autre du contact si bien qu'en passant d'une substance dans l'autre, les électrons cèdent de l'énergie ou en absorbent pour se mettre en équilibre avec les électrons et avec le réseau de la seconde substance (effet Peltier). Un gradient de température trouble lui aussi la symétrie de la fonction de distribution et provoque la diffusion des électrons de la région de la plus haute température où ils possèdent une énergie plus élevée (dans les semi-conducteurs, également une concentration plus forte) vers la région de la plus basse température et donc la formation d'un gradient de concentration de charge. Le champ engendré par la distribution inhomogène des électrons le long de l'échantillon limite le processus ultérieur de passage des charges si bien qu'à l'état d'équilibre dynamique il s'établit dans chaque substance une f.é.m. thermoélectrique volumique absolue caractérisée par les coefficients α_1 et α_2. Si les substances forment un thermocouple, $\alpha = \alpha_2 - \alpha_1$. En outre, la f.é.m. thermoélectrique

dépend de la variation de la différence de potentiel de contact intérieure V_i en fonction de la température et comme les deux soudures du thermocouple sont à des températures inégales, la différence des valeurs de V_i réduit la f.é.m. thermoélectrique volumique (en règle générale, cette différence et la f.é.m. sont de signes contraires). A basse température il convient aussi de tenir compte d'une troisième cause qui est l'entraînement des électrons, au cours des collisions, par le flux de phonons qui se déplacent principalement de l'extrémité chaude de la substance vers son extrémité froide.

Dans les métaux où le gaz électronique est fortement dégénéré, la position du niveau de Fermi de même que la concentration et l'énergie des électrons dépendent faiblement de la température et donc le coefficient de f.é.m. thermoélectrique est peu élevé. Sa valeur est nettement plus grande dans les semi-métaux et dans les métaux de transition ainsi que dans leurs alliages.

Une superposition des phénomènes que nous venons de décrire est à l'origine de l'effet Thomson. Un gradient de température fait varier la fonction de distribution et l'énergie des électrons le long du conducteur, ce qui conduit à l'effet Peltier. Une autre cause est liée à l'absorption ou au dégagement d'énergie lorsque le courant électrique effectue un travail contre les f.é.m. thermoélectriques agissant sur les différentes portions de la substance.

En ce qui concerne les semi-conducteurs, il faut tenir compte du fait que le gaz électronique y est non dégénéré et que la fonction de distribution est plus inhomogène que dans les métaux et donc les coefficients α, Π et τ ont des valeurs nettement plus grandes (par exemple, $\alpha > 10^{-3}$ V/degré). De plus, la présence des porteurs de charges de deux signes peut affecter la valeur et le signe des coefficients thermoélectriques. C'est ainsi que dans un semi-conducteur de type n les électrons diffusent vers l'extrémité froide de l'échantillon et la chargent négativement, alors que dans un semi-conducteur de type p l'extrémité froide se charge positivement par suite de la diffusion des trous positifs. Dans un semi-conducteur à deux types de porteurs de charges, les valeurs et les signes des coefficients thermoélectriques se déterminent par les concentrations et les mobilités des électrons et des trous.

Pour des cristaux non dégénérés à un seul type de porteurs de charges on a (formule de Pissarenko)

$$\alpha = \pm \frac{k}{e} \left[A + \ln \frac{2(2\pi m^* kT)^{3/2}}{nh^3} \right], \tag{9.58}$$

où $A = r + 2$ est une constante égale à deux pour les cristaux atomiques, à trois pour les cristaux ioniques et à quatre pour les réseaux à concentration importante en ions d'impureté (r étant l'exposant intervenant dans la formule traduisant la variation du libre parcours moyen des porteurs de charges en fonction de leur énergie : $\Lambda \sim E^r$) ; n et m^* sont la concentration et la masse effective des porteurs de charges.

Pour des cristaux contenant deux types de porteurs de charges

$$\alpha = \frac{k}{\sigma}\left\{\mu_p p\left[A + \ln\frac{2(2\pi m_p^* kT)^{3/2}}{ph^3}\right] - \right.$$
$$\left. - \mu_n n\left[A + \ln\frac{2(2\pi m_n^* kT)^{3/2}}{nh^3}\right]\right\}, \qquad (9.59)$$

où σ est la conductivité de la substance.

Pour un semi-conducteur dégénéré

$$\alpha = \pm\frac{k}{e}\left[\frac{r-2}{r+1}\frac{F_{r+1}\left(\frac{E_F}{kT}\right)}{F_r\left(\frac{E_F}{kT}\right)} - \frac{E_F}{kT}\right], \qquad (9.60)$$

où F est l'intégrale de Fermi

$$F_r\left(\frac{E_F}{kT}\right) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty \frac{x^r\,dx}{\exp\left(x - \frac{E_F}{kT}\right) + 1}. \qquad (9.61)$$

L'effet Seebeck peut être utilisé pour la mesure des températures et la réalisation des couples thermoélectriques avec un rendement de 15 à 20 %. Comme corps actifs on utilise des solutions solides à base de tellulures et de séléniures de bismuth et de plomb ainsi que les alliages Si-Ge. Pour obtenir une grande puissance, les thermocouples sont réunis en batteries. Les avantages principaux de tels systèmes sont l'absence de pièces mobiles et la possibilité d'obtenir n'importe quelles relations entre le courant et la tension. Ils peuvent servir à la transformation en énergie électrique de la chaleur non utilisée ainsi que de l'énergie solaire et nucléaire.

L'effet Peltier a permis de réaliser des machines frigorifiques miniatures assurant, grâce à un refroidissement en plusieurs étapes, une baisse considérable de la température (jusqu'à —100° C). Comme l'inversion de la polarité du courant conduit à une élévation de la température, l'effet Peltier peut être mis à profit pour la réalisation de microthermostats ou d'installations de chauffage très économiques.

Phénomènes galvanomagnétiques. — Dans la catégorie de phénomènes galvanomagnétiques on range l'ensemble des effets liés à l'infuence d'un champ magnétique sur les propriétés électriques des substances dans lesquelles prend naissance un courant électrique.

La conductivité d'un cristal anisotrope s'exprime dans le cas général par un tenseur, si bien que les phénomènes galvanomagnétiques peuvent être interprétés comme une variation de ce tenseur sous l'action d'un champ magnétique qui conduit à une courbure des trajectoires suivies par les électrons entre les collisions, le rayon de courbure étant $R = \frac{m_n^* v_{der}}{eB_0}$. L'influence du champ magnétique est particulièrement forte pour des valeurs critiques de l'induction B_0 lorsque le rayon R devient comparable au libre parcours moyen

des électrons Λ_e. Dans ce cas l'incurvation de la trajectoire est si forte que le mécanisme de diffusion des électrons change de caractère. Pour la plupart des substances, l'intensité critique du champ est très élevée ($\mathscr{H}_{cr} \approx 10^7$ à 10^{11} A/m), de sorte que dans des champs réels ($\mathscr{H} = 10^6$ A/m) la courbure des trajectoires des électrons est insignifiante. Pourtant chez certaines substances (chez Bi par exemple) la valeur de $\mathscr{H}_{cr}$ est considérablement moins élevée et le champ magnétique fait varier brusquement le tenseur de conductivité.

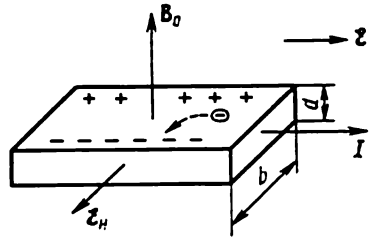


Fig. 9.22

On distingue des *phénomènes galvanomagnétiques longitudinaux* et *transversaux* suivant le sens dans lequel ils se manifestent par rapport au vecteur champ électrique. Les phénomènes galvanomagnétiques transversaux sont représentés par les effets Hall et Ettingshausen et les phénomènes longitudinaux, par la variation de la résistance longitudinale dans un champ magnétique et l'effet Nernst.

L'*effet Hall* se manifeste par l'apparition d'un champ électrique transversal $\bar{\mathscr{E}}_H$ dans un cristal parcouru par un courant I lorsqu'il est placé dans un champ magnétique extérieur $\mathbf{B}_0$ perpendiculaire à I (fig. 9.22). Le champ $\bar{\mathscr{E}}_H$ est perpendiculaire à I et $\mathbf{B}_0$ et son intensité est proportionnelle au courant et à l'induction magnétique.

Examinons le mouvement des électrons sur l'exemple de la fig. 9.22. Sous l'action d'un champ électrique ils se déplacent de droite à gauche, mais la force de Lorentz $\mathbf{F}_L = -e\,[\mathbf{v}_{der}\,\mathbf{B}_0]$ les fait dévier vers la paroi avant de l'échantillon, en produisant ainsi un gradient transversal de charge et le champ électrique $\bar{\mathscr{E}}_H$ qui lui est lié. Le champ transversal $\bar{\mathscr{E}}_H$ limite à son tour l'afflux d'électrons vers la paroi avant et à l'état d'équilibre la force qu'il exerce sur l'électron devient égale à la force de déviation de Lorentz :

$$-e\,\mathscr{E}_H = ev_{der}\,B_0. \tag{9.62}$$

D'où

$$\mathscr{E}_H = -v_{der}\,B_0. \tag{9.63}$$

Maintenant le vecteur courant I dont l'orientation est restée inchangée n'est plus parallèle au vecteur champ électrique résultant $\bar{\mathscr{E}} + \bar{\mathscr{E}}_H$. L'angle que font ces vecteurs, appelé *angle de Hall* θ_H, se détermine à partir de l'égalité

$$\operatorname{tg}\theta_H = \frac{|\mathscr{E}_H|}{\mathscr{E}} = \frac{v_{der}B_0}{\mathscr{E}} = \frac{\mu_n\mathscr{E}B_0}{\mathscr{E}} = \mu_n B_0. \tag{9.64}$$

Le courant dans la section transversale S de l'échantillon s'exprime par

$$I = js = jbd. \tag{9.65}$$

En tenant compte que $j = env_{der}$, on peut obtenir l'expression pour la différence de potentiel transversale (*f. é. m.* ou *tension de Hall*):

$$V_H = b\mathscr{E}_H = -b\frac{j}{en}B_0 = -b\frac{I}{bd}\frac{B_0}{en} = -\frac{1}{en}\frac{IB_0}{d}. \tag{9.66}$$

Lors de l'établissement de la formule (9.66) on a supposé que les vitesses de dérive de tous les électrons étaient égales et on a négligé le mécanisme de diffusion des électrons dans le cristal. Une expression plus rigoureuse de la f. é. m. de Hall, tenant compte de la distribution suivant les vitesses des électrons et de la variation du temps de relaxation qui en résulte, s'écrit sous la forme

$$V_H = -\frac{A}{en}\frac{IB_0}{d}, \tag{9.67}$$

ou encore, en introduisant la *constante de Hall* $R_H = -A/(en)$,

$$V_H = R_H\frac{IB_0}{d}. \tag{9.68}$$

La constante A se détermine par le mécanisme de diffusion des électrons:

$$A = \frac{3\sqrt{\pi}}{4}\frac{\Gamma(2r+3/2)}{[\Gamma(r+2)]^2}; \tag{9.69}$$

où la valeur de r est la même que dans (9.58); Γ est la fonction gamma.

Dans les cristaux atomiques $A = 1{,}18$, dans les réseaux comportant des impuretés ionisées $A = 1{,}93$, dans les métaux et les semiconducteurs fortement dégénérés dans lesquels la conductibilité électrique n'est assurée que par des électrons d'énergie voisine de E_F, c'est-à-dire ayant pratiquement une même vitesse, $A = 1$.

La valeur de $|R_H|$ ne dépend pas de l'induction magnétique et c'est seulement dans des champs très intenses qu'elle diminue de $A/(ne)$ jusqu'à $1/(ne)$ quel que soit le mécanisme de diffusion. Dans les métaux la constante de Hall R_H est de l'ordre de 10^{-10} m³/C, dans les composés semi-conducteurs elle augmente jusqu'à 10^2 m³/C (Si). Pour les métaux du groupe V (Bi, Sb, As), elle présente des valeurs anomales très élevées jusqu'à 10^6 m³/C.

Pour une même orientation des vecteurs $\mathbf{I}$ et $\mathbf{B}_0$, les électrons et les trous sont déviés vers une même face de l'échantillon, les sens de $\mathscr{E}_H$ sont donc opposés pour les semi-conducteurs de type p et de type n. On convient de considérer que la constante de Hall est négative dans le cas de la conductibilité par électrons et positive, dans celui de la conductibilité par trous. En particulier, la constante de

Hall est positive dans certains métaux, Cd et Zn par exemple. Cela s'explique par le fait que la bande de conduction de telles substances est remplie presque entièrement et les niveaux restants non occupés se comportent comme des charges positives, c'est-à-dire comme des trous. Lorsque la conductibilité électrique est assurée par des porteurs de charges de deux signes, la constante de Hall s'exprime par

$$R_{\mathrm{H}} = \frac{A}{e} \frac{p\mu_p^2 - n\mu_n^2}{(p\mu_p + n\mu_n)^2}. \tag{9.70}$$

Comme le montre l'expression (9.70), la constante R_{H} peut prendre dans ce cas une valeur positive ou négative suivant la concentration et la mobilité des porteurs de charges. Dans un semiconducteur intrinsèque $n = p$ et

$$R_{\mathrm{H}} = \frac{A}{en} \frac{\mu_p^2 - \mu_n^2}{(\mu_p + \mu_n)^2} = \frac{A}{en} \frac{\mu_p - \mu_n}{\mu_p + \mu_n}, \tag{9.71}$$

si bien que $R_{\mathrm{H}} = 0$ pour $\mu_p = \mu_n$. Pour des substances à un seul type de porteurs de charges, $\sigma = en\mu$ et $|R_{\mathrm{H}}| = A/en$. Ceci signifie qu'en mesurant la constante de Hall on peut calculer la mobilité des porteurs de charges :

$$\mu = \frac{\sigma |R_{\mathrm{H}}|}{A}. \tag{9.72}$$

Ainsi, l'étude de l'effet Hall permet de se faire une idée du signe et de la concentration des porteurs de charges dans une substance. L'analyse de la variation de R_{H} avec la température peut donner des renseignements sur la largeur de la bande interdite et sur la structure des niveaux d'impureté, alors que la mesure de σ permet de déterminer également la mobilité des porteurs de charges.

En écrivant l'expression pour la force de Lorentz, nous avons négligé la composante thermique de la vitesse et supposé que tous les électrons étaient animés d'une même vitesse moyenne. C'est dans cette hypothèse qu'a été établie l'égalité (9.62) des forces exercées par les champs électrique et magnétique. Pourtant un gaz électronique réel dans un cristal se caractérise par une certaine distribution en vitesse et donc la condition (9.62) n'est vérifiée que par une petite partie des électrons. Les électrons plus rapides subissent de la part du champ magnétique une force de déviation plus grande et peuvent donc surmonter les forces du champ électrique transversal de Hall. Quant aux électrons lents, ils sont soumis à une force de déviation de Lorentz plus faible et, ne pouvant pas surmonter la force $e\mathscr{E}_{\mathrm{H}}$, sont déviés vers la paroi opposée de l'échantillon. Il en résulte la séparation des électrons dans la direction transversale suivant la valeur de leur vitesse et l'échange d'énergie entre les électrons et le réseau (les électrons rapides cèdent de l'énergie et les électrons lents en reçoivent de la part du réseau) fait apparaître dans la direction transversale un gradient de température (*effet Ettingshausen*)

$\nabla T = P\,[\mathbf{IB}_0]$, P étant le coefficient d'Ettingshausen. Le gradient de température dans la direction transversale est généralement peu élevé: il ne dépasse pas quelques dixièmes de degré.

Le placement d'une substance dans un champ magnétique fait varier la composante longitudinale de sa conductivité. Ce phénomène est appelé *magnétorésistance* (effet magnétique en résistance ou effet Gauss). Le champ magnétique provoque une courbure des trajectoires des électrons et, si le libre parcours moyen reste inchangé le long de la trajectoire courbée, il diminue dans le sens du champ électrique, par conséquent, la conductivité diminue elle aussi. On peut montrer que la variation de la conductivité est liée à l'intensité du champ magnétique et à la mobilité des porteurs de charges par la relation

$$\Delta\sigma/\sigma = -C\,(\mu_n B_0)^2. \qquad (9.73)$$

Comme le montre la formule (9.73), à la différence de l'effet Hall la magnétorésistance est une fonction paire du champ magnétique: le renversement du signe du vecteur $\mathbf{B}_0$ est sans effet sur $\Delta\sigma$. Le coefficient C se détermine par le mécanisme de diffusion des porteurs de charges et est égal à $(9/16)\,\pi$ pour les cristaux atomiques et à $(27/64)\,\pi$ pour les cristaux ioniques. Pour les semi-conducteurs dopés $C = \pi/10$ dans les réseaux atomiques et $C = 0.96$, dans les réseaux ioniques. En mesurant la variation de $\Delta\sigma$ en fonction de l'intensité du champ magnétique, on peut déterminer la mobilité des porteurs de charges.

Pour les métaux les valeurs de $\Delta\sigma/\sigma$ sont en général petites, mais dans le bismuth ce rapport peut atteindre 200% et d'après sa variation on peut mesurer les champs magnétiques. Dans les semi-conducteurs le rapport $\Delta\sigma/\sigma$ varie dans de larges limites suivant leur type (de la valeur moyenne comprise entre 10^{-2} et 10^{-1} à quelques unités). Dans des champs d'intensité supérieure à 10^6 A/m, la variation de $\Delta\sigma/\sigma$ en fonction de B_0 cesse d'être quadratique et $\Delta\sigma/\sigma \sim B_0^m$ où $1 < m < 2$.

La distribution des électrons selon les vitesses influe sur le degré de leur déviation par le champ magnétique. A la différence des électrons plus rapides, les électrons lents sont plus fortement « courbés » et donc ne peuvent pas parcourir tout l'échantillon, ce qui entraîne un gradient de température longitudinal $\partial T/\partial x \sim B_{0y}^2 I_x$ (*effet Nernst*).

Les phénomènes galvanomagnétiques trouvent de nombreuses applications dans des installations de laboratoire ainsi que dans certains dispositifs industriels. Ce sont avant tout les installations servant à la mesure des paramètres du gaz électronique mentionnées plus haut. L'effet Hall est largement utilisé dans des installations de mesure de l'intensité des champs magnétiques continu et alternatif (jusqu'à 10^{12} Hz) appelés magnétomètres, de l'intensité de courant (d'après le champ magnétique qu'il produit), de puissance électrique (wattmètres), etc., ainsi que dans certains dispositifs de

conversion. Pour la réalisation de cellules de Hall on utilise des composés semi-conducteurs à forte valeur de R_H (10^{-5} à 10^2 m^3/C): Ge, Si, InAs, InSb, HgSe, HgTe, Cd_3As_2, InAsP et autres. Les recherches sur la création d'installations frigorifiques basées sur l'effet Ettingshausen ont déjà permis d'obtenir des chutes de température jusqu'à 100°.

Phénomènes thermomagnétiques. — Ce sont des phénomènes qui se manifestent lorsqu'une substance présentant un gradient de température est soumise à l'action d'un champ magnétique. On peut y distinguer, de même que dans le cas précédent, des effets transversaux et longitudinaux (par rapport à la direction du gradient de température). Vu que ces phénomènes n'ont pas encore trouvé de larges applications industrielles, nous nous bornerons à leur simple énumération sans entrer dans les détails.

Les phénomènes thermomagnétiques transversaux sont représentés par l'effet Righi-Leduc et l'effet Nernst-Ettingshausen transversal, les phénomènes longitudinaux par l'effet Magee-Righi-Leduc et l'effet Nernst-Ettingshausen longitudinal.

Dans un cristal dont les faces sont portées à des températures différentes, les flux de diffusion de porteurs de charges dirigés l'un à l'encontre de l'autre sont déviés par un champ magnétique extérieur dans des sens opposés. Les vitesses thermiques de ces flux étant différentes, il se produit un gradient de température transversal (*effet Righi-Leduc*). De plus, les électrons plus rapides en mouvement depuis la face chaude de l'échantillon sont déviés plus faiblement par le champ, alors que les électrons lents qui se déplacent en sens inverse depuis la face froide subissent une forte déviation en produisant un gradient de concentration transversal et un champ électrique transversal (*effet Nernst-Ettingshausen transversal*).

Puisqu'une courbure des trajectoires dans un champ magnétique entraîne une diminution du libre parcours le long de l'échantillon, il en résulte aussi une diminution de la composante longitudinale de la conductibilité thermique due aux électrons (*effet Magee-Righi-Leduc*). La courbure des trajectoires se répercute aussi sur l'énergie moyenne des électrons, ce qui fait varier la valeur de la f.é.m. thermoélectrique (*effet Nernst-Ettingshausen longitudinal*).

Résolution de l'équation cinétique. — Une description rigoureuse des effets que nous avons énumérés ne peut être obtenue que par la résolution de l'équation cinétique compte tenu tant des champs électrique et magnétique que du gradient de température.

Examinons brièvement, en introduisant plusieurs restrictions, la marche à suivre pour la résolution de l'équation cinétique. Nous supposerons que la diffusion des électrons est isotrope, c'est-à-dire que le temps de relaxation τ est indépendant de la direction de mouvement. Dans ce cas le temps τ dépend uniquement du nombre d'ondes k et ne se détermine donc que par l'énergie de l'électron. En outre, nous allons restreindre notre analyse à une zone de Brillouin à symétrie sphérique pour laquelle $E = E$ (k), c'est-à-dire que

l'énergie est indépendante de l'orientation du vecteur d'onde. En reportant (9.8) et (9.11) dans (9.18), on obtient

$$\mathbf{v}\nabla_{\mathbf{r}}f-\frac{e}{\hbar}\{\bar{\mathscr{E}}+[\mathbf{v}\mathbf{B}_0]\}\nabla_{\mathbf{k}}f=-\frac{f_1}{\tau(E)}. \qquad (9.74)$$

En supposant que l'intensité du champ électrique et le gradient de température sont faibles et que, par conséquent, la fonction de distribution f hors d'équilibre diffère peu de celle en équilibre f_0, mettons la fonction f_1 sous la forme

$$f_1=f-f_0=-\mathbf{v}\chi\frac{\partial f_0}{\partial E}, \qquad (9.75)$$

où $\chi=\chi(E)$ est une certaine fonction inconnue qui caractérise l'écart du système d'électrons par rapport à l'état d'équilibre.

En introduisant (9.75) dans (9.74) et en tenant compte de ce que

$$\left.\begin{aligned}\nabla_{\mathbf{k}}f_0&=\frac{\partial f_0}{\partial E}\hbar\mathbf{v},\\ \nabla_{\mathbf{r}}f_0&=kT\frac{\partial f_0}{\partial E}\nabla_{\mathbf{r}}\left(\frac{E-E_F}{kT}\right),\end{aligned}\right\} \qquad (9.76)$$

on obtient (en première approximation, lorsque le terme contenant B_0 ne disparaît pas)

$$\mathbf{v}\chi_0+\frac{e}{\hbar}[\mathbf{v}\mathbf{B}_0]\nabla_{\mathbf{k}}(\mathbf{v}\chi)-\frac{\mathbf{v}\chi}{\tau}=0, \qquad (9.77)$$

où

$$\chi_0=-e\bar{\mathscr{E}}+kT\nabla_{\mathbf{r}}\left(\frac{E-E_F}{kT}\right)=-e\bar{\mathscr{E}}'-\frac{E-E_F}{T}\nabla_{\mathbf{r}}T. \qquad (9.78)$$

Ici, $\bar{\mathscr{E}}'=-\nabla_{\mathbf{r}}(V-E_F/e)$; $V=V(\mathbf{r})$ est le potentiel électrostatique du point de coordonnées $\mathbf{r}$ ($\bar{\mathscr{E}}=-\nabla_{\mathbf{r}}V$).

Une série de transformations formelles permet de mettre l'expression (9.77) sous la forme

$$\chi=\gamma\left\{\chi_0+\frac{e\tau}{m^*}[\mathbf{B}_0\chi_0]+\left(\frac{e\tau}{m^*}\right)^2\mathbf{B}_0(\mathbf{B}_0\chi_0)\right\}. \qquad (9.79)$$

Ici $\gamma=\frac{\tau}{1+(\omega_c\tau)^2}$; $\omega_c=\frac{eB_0}{m^*}$ est la fréquence cyclotronique; $m^*=\left(\frac{1}{\hbar^2\mathbf{k}}\frac{\partial E}{\partial\mathbf{k}}\right)^{-1}$, la masse effective pour la zone à symétrie sphérique.

Supposons que le champ magnétique soit orienté le long de l'axe z, c'est-à-dire que $B_{0x}=B_{0y}=0$, $B_{0z}=B_0$. Alors les expressions

(9.78) et (9.79) donnent

$$\left.\begin{aligned}
\chi_x &= -\gamma\left[\left(e\mathscr{E}'_x+\frac{E-E_F}{T}\nabla_x T\right)-\right.\\
&\left.-\omega_c\tau\left(e\mathscr{E}'_y+\frac{E-E_F}{T}\nabla_y T\right)\right],\\
\chi_y &= -\gamma\left[\left(e\mathscr{E}'_y+\frac{E-E_F}{T}\nabla_y T\right)+\right.\\
&\left.+\omega_c\tau\left(e\mathscr{E}'_x+\frac{E-E_F}{T}\nabla_x T\right)\right],\\
\chi_z &= -\tau\left(e\mathscr{E}'_z+\frac{E-E_F}{T}\nabla_z T\right).
\end{aligned}\right\} \tag{9.80}$$

Connaissant les composantes χ_i ($i = x, y, z$), on peut déterminer les composantes de la densité de courant j_i en présence des champs électrique et magnétique et du gradient de température. En reportant (9.75) dans (9.17) et en passant de l'intégration sur le vecteur d'onde à l'intégration sur l'énergie dans les limites de la zone de Brillouin, on obtient

$$j_i = \frac{e}{3\pi^2}\int \frac{\partial f_0}{\partial E}\chi_i \frac{\mathbf{k}^3(E)}{m^*(E)}\,dE. \tag{9.81}$$

En introduisant (9.80) dans (9.81), on peut écrire les expressions pour les composantes de la densité de courant suivant les axes x et y :

$$\left.\begin{aligned}
j_x &= \sigma_{11}\mathscr{E}'_x-\sigma_{12}\mathscr{E}'_y-\beta_{11}\nabla_x T+\beta_{12}\nabla_y T,\\
j_y &= \sigma_{12}\mathscr{E}'_x+\sigma_{11}\mathscr{E}'_y-\beta_{12}\nabla_x T-\beta_{11}\nabla_y T,
\end{aligned}\right\} \tag{9.82}$$

où

$$\left.\begin{aligned}
\sigma_{11} &= \frac{e^2}{3\pi^2}\int F_1(E)\,dE,\\
\sigma_{12} &= \frac{e^2}{3\pi^2}\int F_2(E)\,dE,\\
\beta_{11} &= -\frac{e}{3\pi^2 T}\int (E-E_F)\,F_1(E)\,dE,\\
\beta_{12} &= -\frac{e}{3\pi^2 T}\int (E-E_F)\,F_2(E)\,dE,
\end{aligned}\right\} \tag{9.83}$$

et les fonctions $F_1(E)$ et $F_2(E)$ ont pour valeurs

$$\left.\begin{aligned}
F_1(E) &= -\frac{\partial f_0}{\partial E}\,\frac{\tau(E)}{1+(\omega_c\tau)^2}\,\frac{\mathbf{k}^3(E)}{m^*(E)},\\
F_2(E) &= -\frac{\partial f_0}{\partial E}\,\frac{\omega_c\tau^2(E)}{1+(\omega_c\tau)^2}\,\frac{\mathbf{k}^3(E)}{m^*(E)}.
\end{aligned}\right\} \tag{9.84}$$

En procédant d'une manière analogue, on obtient les expressions pour la densité de flux d'énergie thermique

$$\mathbf{q} = \frac{1}{4\pi^3}\int\limits_{(V_B)} (E-E_F)\,\mathbf{v}(\mathbf{k})\,f(\mathbf{k})\,d\mathbf{k} \tag{9.85}$$

et pour ses composantes

$$\left.\begin{aligned} q_x &= T\beta_{11}\mathscr{E}'_x - T\beta_{12}\mathscr{E}'_y - (\varkappa_{11}+K)\,\nabla_x T - \varkappa_{12}\nabla_y T, \\ q_y &= T\beta_{12}\mathscr{E}'_x + T\beta_{11}\mathscr{E}'_y + \varkappa_{12}\nabla_x T - (\varkappa_{11}+K)\,\nabla_y T. \end{aligned}\right\} \tag{9.86}$$

Ici,

$$\left.\begin{aligned} \varkappa_{11} &= \frac{1}{3\pi^2 T}\int (E-E_F)^2 F_1(E)\,dE\,; \\ \varkappa_{12} &= -\frac{1}{3\pi^2 T}\int (E-F_F)^2 F_2(E)\,dE\,; \end{aligned}\right\} \tag{9.87}$$

K est le coefficient de conductibilité thermique du réseau cristallin. Les expressions (9.82) et (9.86) décrivent les phénomènes cinétiques intervenant dans un solide soumis à l'action des champs extérieurs et d'un gradient de température et tous les coefficients cinétiques qu'elles contiennent peuvent être exprimés par l'intermédiaire de σ, β et $\varkappa$. C'est ainsi par exemple que la constante de Hall R_H peut se déterminer à partir des considérations suivantes. Si le champ magnétique est dirigé selon l'axe z et le champ électrique extérieur selon l'axe x, la tension de Hall prend naissance le long de l'axe y, si bien qu'en posant $j_y = 0$, $\nabla_x T = \nabla_y T = 0$, on obtient pour un cristal homogène (dans lequel, en l'absence de gradient de température, $\nabla \mathbf{r} E_F = 0$ et $\bar{\mathscr{E}}' = \bar{\mathscr{E}}$)

$$\left.\begin{aligned} j_x &= \sigma_{11}\mathscr{E}_x - \sigma_{12}\mathscr{E}_y, \\ 0 &= \sigma_{12}\mathscr{E}_x + \sigma_{11}\mathscr{E}_y. \end{aligned}\right\} \tag{9.88}$$

D'où

$$\mathscr{E}_y = -\frac{\sigma_{12}}{\sigma_{11}^2+\sigma_{22}^2}\,j_x. \tag{9.89}$$

De plus, en divisant les deux membres de l'égalité (9.68) par b, on trouve

$$\mathscr{E}_H = \mathscr{E}_y = R_H j_x B_0, \tag{9.90}$$

et l'expression donnant la constante de Hall devient

$$R_H = -\frac{\sigma_{12}}{(\sigma_{11}^2+\sigma_{12}^2)\,B_0}. \tag{9.91}$$

On calcule de manière analogue les autres coefficients cinétiques. La principale difficulté que l'on rencontre en faisant usage de l'équation cinétique et lors du calcul des coefficients σ, β et $\varkappa$ est la nécessité de déterminer pour chaque modèle concret du corps solide la loi de dispersion $E = E(\mathbf{k})$ et la fonction $\tau(E)$ qui reflète le mécanisme de diffusion des porteurs de charges par les divers types de centres diffusants.

§ 9.6. Phénomènes de contact dans les solides

Travail de sortie. — Dans un cristal le gaz électronique est maintenu par le champ dû aux ions positifs du réseau. L'énergie potentielle de l'électron dans un tel champ est inférieure à l'énergie potentielle d'un électron se trouvant à l'extérieur du cristal et pour extraire un électron du corps il faut effectuer un certain travail.

Si l'on fait la moyenne du potentiel des ions positifs sur la longueur du cristal, on peut considérer l'électron comme se trouvant dans un puits de potentiel dont les dimensions correspondent à celles du corps (fig. 9.23). Pour extraire un électron possédant l'énergie cinétique minimale, c'est-à-dire situé au bas du puits, on doit dépenser une énergie égale à la hauteur de la barrière de potentiel près de la frontière U_0 (*travail de sortie total*). Plus élevée est l'énergie cinétique d'un électron, plus petit est le travail qu'il faut accomplir pour l'extraire du cristal, en particulier, pour un électron situé au niveau de Fermi ce travail est égal à $U_0 - E_F$.

Dans les métaux à $T = 0$, les électrons remplissent tous les niveaux énergétiques, le niveau de Fermi y compris, c'est pourquoi l'énergie minimale qu'il faut communiquer à l'électron le plus rapide pour qu'il s'échappe de la substance est égale à $U_0 - E_F$. Le travail qu'il faut produire pour éloigner un électron possédant l'énergie correspondant au niveau de Fermi à une distance du corps où l'influence du corps sur l'électron peut être négligée s'appelle *travail de sortie thermodynamique* (ou tout simplement *travail de sortie*) :

$$e\varphi = U_0 - E_F. \tag{9.92}$$

Pour $T > 0$ il apparaît dans le métal des électrons occupant des niveaux plus hauts que le niveau de Fermi, mais dans ce cas lui aussi le travail de sortie est compté à partir du niveau E_F. On tient alors compte du fait que l'arrachement d'électrons d'énergie inférieure à E_F trouble l'équilibre dans le cristal et provoque le passage des électrons rapides à des niveaux vides qui s'accompagne de dégagement d'énergie et donc d'échauffement du cristal. Ainsi, le travail fourni est plus grand que le travail de sortie parce qu'il est dépensé en partie pour l'échauffement du corps. Par contre, l'extraction d'électrons d'énergie $E > E_F$ provoque le passage des électrons restants à des niveaux plus hauts avec l'absorption d'énergie au réseau et le refroidissement de ce dernier, ce qui signifie que la libération des électrons du corps se fait non seulement grâce au travail effectué mais aussi partiellement aux dépens de l'énergie interne du cristal. C'est seulement l'extraction d'un électron occupant le niveau de Fermi qui ne trouble pas l'équilibre dans le cristal.

Une situation analogue s'observe également dans les semi-conducteurs où les électrons se situent en règle générale soit plus haut, soit plus bas que le niveau de Fermi, si bien que leur échappement provoque soit un échauffement, soit un refroidissement du cristal.

C'est pourquoi le travail de sortie des semi-conducteurs est compté par convention également à partir du niveau de Fermi bien qu'il puisse être en général non occupé par les électrons.

En plus du travail de sortie thermodynamique les semi-conducteurs se caractérisent aussi par l'*affinité électronique* ou le *travail de sortie externe* χ égal à l'énergie minimale qu'il faut communiquer à un électron situé au bas de la bande de conduction pour qu'il puisse s'échapper du cristal. Dans le diagramme énergétique l'affinité électronique est égale à l'écart énergétique entre le niveau du vide et le bas de la bande de conduction (de l'ordre de 1 à 6 eV, fig. 9.24).

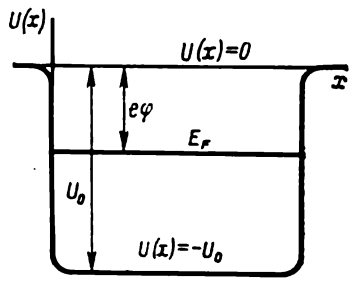


Fig. 9.23

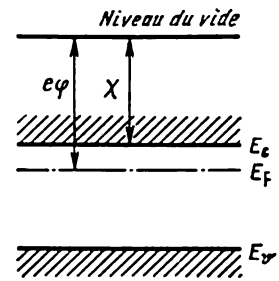


Fig. 9.24

Les résultats des expériences donnent pour les mêmes substances des valeurs différentes du travail de sortie, ce qui relève de plusieurs causes. On a constaté en particulier que la hauteur de la barrière de potentiel variait légèrement d'une face du monocristal à l'autre. En outre, la hauteur de la barrière et donc le travail de sortie sont influencés de façon substantielle par la présence sur la surface du cristal d'atomes de substances étrangères qui produisent, par suite de l'ionisation ou de la polarisation par le champ du réseau, une couche dipolaire de charges électriques près de la frontière du réseau qui déforme la barrière de potentiel. C'est ainsi par exemple que la présence d'atomes d'éléments appartenant aux groupes I et II du Tableau périodique, qui cèdent leurs électrons de valence et se chargent positivement, diminue le travail de sortie, alors que l'oxygène et les halogènes conduisent à un effet inverse. L'influence des atomes superficiels est particulièrement grande dans le cas où ils forment une couche monoatomique sur la surface du cristal.

Ces derniers temps, pour améliorer la sensibilité des dispositifs photo-électroniques, on a développé la méthode de réalisation des semi-conducteurs *à affinité électronique négative* dans lesquels le niveau énergétique du vide près de la surface du cristal se situe en dessous du bas de la bande de conduction pour les électrons dans la masse du semi-conducteur si bien que même les électrons occupant les niveaux les plus bas de la bande de conduction peuvent sortir dans le vide.

L'affinité électronique négative s'obtient par dopage d'un semi-conducteur de type A^{III} B^{V} avec une impureté du type accepteur, ce qui provoque une courbure (baisse) des niveux des bandes énergétiques près de la surface, ainsi que par réduction de la hauteur de la barrière de potentiel à l'aide d'une couche d'atomes superficiels, principalement d'atomes de césium.

Le travail de sortie varie fortement, surtout dans les semi-conducteurs dopés, en fonction de la température, car la position du niveau de Fermi en dépend. En outre, lorsque la température s'élève, la densité de la couche superficielle varie, ce qui influe aussi sur la valeur de $e\varphi$.

Pour en terminer avec le travail de sortie, signalons qu'en règle générale ce travail est plus grand pour les semi-conducteurs de type *p* que pour ceux de type *n*.

Contact métal-métal. — Mettons en contact deux métaux différents dont les travaux de sortie sont $e\varphi_1$ et $e\varphi_2$ (fig. 9.25, *a*). Un

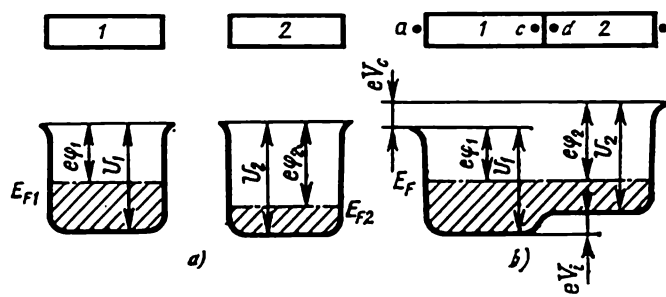


Fig. 9.25

échange intense d'électrons commence entre ces métaux et comme $E_{F1} > E_{F2}$, les électrons passeront de préférence du premier métal aux niveaux libres et situés plus bas du second métal qui se chargera donc négativement. L'énergie potentielle des électrons du corps qui se charge négativement augmente tandis que celle des électrons du corps qui se charge positivement diminue et au fur et à mesure que les corps se chargent, les niveaux énergétiques, y compris le niveau de Fermi, deviennent plus bas dans le premier métal et plus hauts dans le second (fig. 9.25, *b*). A l'équilibre, les niveaux de Fermi sont égaux dans les deux métaux, dans ces conditions, entre des points dans le vide (*a* et *b* par exemple) se trouvant à proximité immédiate de la surface des métaux en contact (en dehors de la ligne de contact) il s'établit une différence de potentiel V_c appelée *différence de potentiel de contact externe* (ou tout simplement *différence de potentiel de contact*) ; elle est égale à la différence des travaux de sortie $e\varphi_2$ et $e\varphi_1$ ou des potentiels de sortie φ_2 et φ_1 des deux métaux :

$$V_c = (e\varphi_2 - e\varphi_1)/e = \varphi_2 - \varphi_1. \qquad (9.93)$$

Une justification rigoureuse de l'égalisation des niveaux de Fermi peut être donnée sur la base des équations de la thermodynamique qui montrent qu'à l'état d'équilibre, lorsque l'énergie d'un système de corps est minimale, les niveaux de Fermi de chacun des corps doivent se situer à une même hauteur. Dans les métaux, l'égalisation des niveaux de Fermi est assurée par le passage d'une petite partie d'électrons de la couche superficielle d'un métal dans l'autre métal, si bien que la concentration du gaz électronique reste pratiquement inchangée et la conductibilité de la jonction ne diffère pas de celle du métal.

Pour qu'une différence de potentiel de contact externe puisse se manifester il n'est pas obligatoire de mettre les corps en contact direct. Il suffit de réaliser des conditions permettant l'échange d'électrons, par exemple grâce à l'émission thermoélectronique. Dans un circuit comprenant plusieurs conducteurs métalliques montés en série, la valeur de V_c entre les corps extrêmes est indépendante des travaux de sortie des corps intermédiaires.

Après la mise en contact des corps et l'égalisation des niveaux de Fermi, l'échange d'électrons se détermine par la différence des énergies cinétiques des électrons se trouvant au niveau de Fermi, c'est-à-dire par $E_{F1} - E_{F2}$, si les énergies sont comptées à partir du bas de la bande de conduction. Les électrons plus rapides passent du premier corps dans le second (car $E_{F1} > E_{F2}$) en engendrant le long de la ligne de contact (entre les points c et d) une *différence de potentiel de contact interne*:

$$V_i = \frac{1}{e}(U_1 + eV_k - U_2) = \frac{1}{e}(E_{F1} - E_{F2}). \qquad (9.94)$$

Les énergies E_{F1} et E_{F2} étant déterminées par les concentrations des électrons de conduction, la différence de potentiel de contact interne est due en dernier ressort à la diffusion des électrons du métal à la plus forte concentration du gaz électronique vers le métal dont la concentration du gaz électronique est plus faible. Un état d'équilibre s'établit lorsque le courant de diffusion devient égal au courant de dérive opposé produit par le champ dû à la différence de potentiel de contact interne.

La position du niveau de Fermi dans les métaux dépendant, bien que faiblement, de la température [v. formules (8.33), (8.34)], la valeur de V_i dépend donc elle aussi de la température:

$$V_i = \frac{1}{e}\left[(E_{F01} - E_{F02}) + \frac{\pi^2}{12}(kT)^2\left(\frac{1}{E_{F02}} - \frac{1}{E_{F01}}\right)\right]. \qquad (9.95)$$

Ici $E_{F01} = E_{F1}\,|_{T=0}$ et $E_{F02} = E_{F2}\,|_{T=0}$.

La dépendance $V_i\,(T)$ est une des causes des effets thermoélectroniques.

La différence de potentiel de contact interne est une petite quantité qui ne dépasse pas dans les métaux 10^{-2} V, alors que la différence de potentiel de contact externe peut atteindre plusieurs volts.

La différence de potentiel de contact qui se manifeste entre les électrodes des appareils électroniques a une influence considérable sur leur fonctionnement surtout si le travail de sortie varie avec le temps par suite de dépôt de poussières, de contamination par des gaz, etc.

Contact métal-semi-conducteur. — La fig. 9.26 montre les diagrammes énergétiques d'un contact idéalisé entre un métal et un semi-conducteur de type n dont le travail de sortie $e\varphi_s$ est plus faible

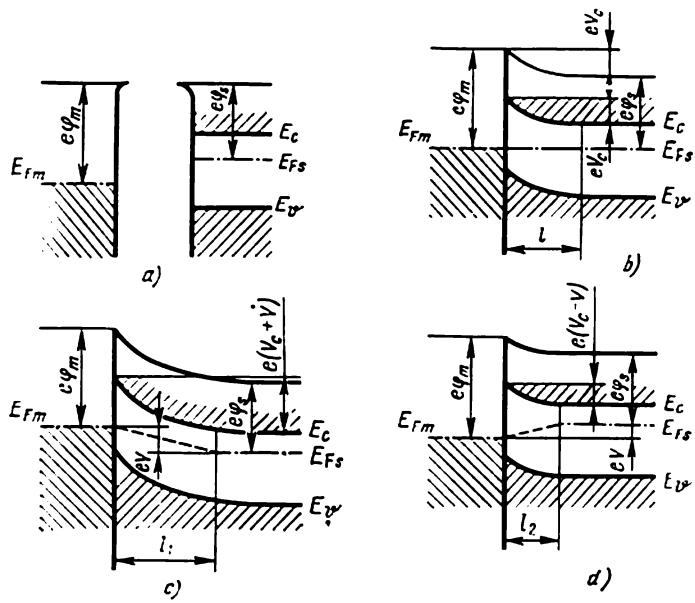


Fig. 9.26

que le travail de sortie $e\varphi_m$ du métal (en a, avant la mise en contact, en b, après la mise en contact à l'état d'équilibre). Dans les contacts réels, le diagramme de bandes d'énergies est influencé par l'intervalle diélectrique entre le métal et le semi-conducteur, ainsi que par les états électroniques de surface à la limite de séparation.

Au cours de l'établissement de l'équilibre les niveaux de Fermi deviennent égaux dans le métal et dans le semi-conducteur du fait que les électrons passent de préférence du semi-conducteur dans le métal dont le niveau de Fermi se situe plus bas que celui du semi-conducteur.

Mais à la différence du contact métal-métal, l'épaisseur l de la couche de transition dans un semi-conducteur appauvrie en électrons est sensiblement plus grande (10^{-10} m dans un métal, 10^{-7} m dans un semi-conducteur et jusqu'à quelques centimètres dans un diélectrique). Le fait est que la concentration des électrons libres dans le semi-conducteur est inférieure de quelques ordres de grandeur à celle

dans les métaux et, pour que les niveaux de Fermi deviennent égaux, il faut que les électrons d'environ un millier de couches atomiques du semi-conducteur passent dans le métal. Il en résulte la formation à l'intérieur du semi-conducteur d'une couche de contact à densité presque constante de charge positive, c'est-à-dire d'une *couche d'arrêt* appelée *barrière de Schottky*, dans laquelle chute pratiquement toute la tension appliquée.

Si le travail de sortie d'un semi-conducteur de type n est plus fort que celui du métal, les électrons passent de la couche de contact du métal dans le semi-conducteur en y formant une région enrichie en porteurs de charges dite couche d'antiarrêt. Dans le cas où un métal est mis en contact avec un semi-conducteur de type p de travail de sortie $e\varphi_s$, la couche d'arrêt apparaît pour $e\varphi_m < e\varphi_s$ et la *couche d'antiarrêt* pour $e\varphi_m > e\varphi_s$. Les contacts dans lesquels se forme une couche d'antiarrêt ne présentent pas de propriétés redresseuses.

Les électrons qui passent d'un semi-conducteur de type n dans le métal laissent dans la couche d'arrêt une charge non compensée positive d'accepteurs ionisés et augmentent en même temps la charge négative dans la monocouche de contact du métal. Ceci fait apparaître entre le métal et le semi-conducteur une différence de potentiel de contact V_c déterminée par la différence des travaux (potent ls) de sortie:

$$V_c = (e\varphi_m - e\varphi_s)/e = \varphi_m - \varphi_s. \tag{9.96}$$

Le champ dû à la différence de potentiel de contact est beaucoup plus faible que le champ produit par les atomes du réseau si bien que la structure des bandes d'énergie ne subit pas de distorsions, mais les bandes d'énergie dans la couche d'arrêt sont courbées suivant une loi parabolique par rapport à la coordonnée (comme le montre la solution de l'équation de Poisson pour la région de transition du semi-conducteur). Au cours de son passage du semi-conducteur dans le métal, l'électron se déplace contre les forces du champ de différence de potentiel de contact, si bien que son énergie potentielle s'accroît et les bandes d'énergie qui caractérisent la variation de l'énergie en fonction de la coordonnée s'incurvent vers le haut. Le champ dû à la différence de potentiel de contact est concentré, de même que le champ extérieur, dans la région de transition (couche d'arrêt) dont la largeur l dépend de la différence de potentiel et de la concentration des porteurs de charges libres dans le semi-conducteur, c'est-à-dire du degré de son dopage. A l'équilibre,

$$l = \left(\frac{2\varepsilon_r\varepsilon_0 V_c}{en}\right)^{1/2}. \tag{9.97}$$

Le caractère du passage du courant à travers la couche d'arrêt se détermine par le rapport entre la largeur l de la couche et le libre parcours moyen Λ_e des électrons. Suivant la valeur de ce rapport, les

phénomènes intervenant dans un contact métal-semi-conducteur peuvent être étudiés dans le cadre des théories différentes.

La *théorie de la diode* du contact redresseur considère les jonctions métal-semi-conducteur pour $l \ll \Lambda_e$ lorsque les électrons ne subissent pas de diffusion sur la couche d'arrêt qui peut être identifiée dans ce cas à un intervalle de vide.

A l'état d'équilibre, le courant d'électrons passant du métal dans le semi-conducteur I_{01} est égal au courant d'électrons I_{02} circulant en sens opposé et le courant résultant à travers le contact $I_0 = I_{02} - I_{01} = 0$. Lorsque la tension extérieure est appliquée en sens inverse (fig. 9.26, *c*), c'est-à-dire de telle sorte qu'elle s'ajoute à la différence de potentiel de contact, la hauteur de la barrière de potentiel reste inchangée pour les électrons passant du métal dans le semi-conducteur et augmente de eV pour les électrons passant en sens inverse par suite de l'effet retardateur dû à la différence de potentiel extérieure. Dans un semi-conducteur non dégénéré les électrons obéissent à la statistique de Maxwell-Boltzmann et $n(E) \sim e^{\frac{E-E_F}{kT}}$, de ce fait l'augmentation de la barrière de potentiel de eV diminue de $e^{\frac{eV}{kT}}$ fois le nombre d'électrons qui peuvent franchir la barrière de potentiel et passer dans le métal. Il en résulte une diminution du courant d'électrons circulant du semi-conducteur vers le métal, qui devient égal à $I_2 = I_{02}\, e^{-\frac{eV}{kT}}$, alors que le courant d'électrons passant du métal vers le semi-conducteur reste inchangé $I_1 = I_{01} = I_{02}$, et le courant résultant traversant la jonction s'exprime par

$$I = I_2 - I_1 = I_{02}\left(e^{-\frac{eV}{kT}} - 1\right). \tag{9.98}$$

Lorsque la tension extérieure est appliquée en sens direct (fig. 9.26, *d*), c'est-à-dire de telle sorte qu'elle compense la différence de potentiel de contact, la barrière de potentiel diminue pour les électrons du semi-conducteur de eV et les expressions donnant les courants prennent la forme

$$\left.\begin{aligned} I_1 &= I_{01} = I_{02}, \\ I_2 &= I_{02} e^{\frac{eV}{kT}}, \\ I &= I_{02}\left(e^{\frac{eV}{kT}} - 1\right). \end{aligned}\right\} \tag{9.99}$$

Par conséquent, l'expression traduisant la variation du courant dans un contact métal-semi-conducteur en fonction de la tension extérieure appliquée peut s'écrire sous la forme suivante :

$$I = I_{02}\left(e^{\pm\frac{eV}{kT}} - 1\right). \tag{9.100}$$

où les signes «+» et «—» correspondent à l'application de la tension extérieure en sens direct et en sens inverse.

L'expression (9.100) montre que dans des conditions déterminées le contact métal-semi-conducteur peut présenter une conductibilité unipolaire (unilatérale) et peut donc être utilisé comme dispositif de redressement. A l'application d'une tension inverse pour laquelle est réalisée la condition $eV \gg kT$, cette expression se ramène à $I = -I_{02}$, c'est-à-dire que le courant I_{02} est un courant de saturation en sens inverse. Selon la théorie de la diode

$$I_{02} = \frac{1}{4} en \langle v \rangle e^{-\frac{eV_c}{kT}}, \tag{9.101}$$

où n et $\langle v \rangle$ sont la concentration et la vitesse thermique moyenne des porteurs de charges dans le semi-conducteur.

La *théorie de la diffusion* examine le mouvement des électrons dans la couche d'arrêt pour $l \gg \Lambda_e$, ce qui conduit à une expression analogue à (9.100), mais le courant de saturation prend dans ce cas une valeur plus faible que pour une couche d'arrêt mince et dépend de la tension appliquée.

La théorie de la diffusion tient compte du fait que dans une couche d'arrêt épaisse les électrons subissent un grand nombre de collisions et que le courant résultant vaut la différence entre le courant produit par le champ électrique et le courant de diffusion qui prend naissance par suite d'un gradient de concentration des porteurs de charges (la concentration des électrons étant plus faible dans la couche d'arrêt que dans la masse du semi-conducteur, les électrons de conduction diffusent vers le contact alors que le champ dû à la différence de potentiel de contact les accélère en sens inverse). A la différence de la théorie de la diode, la théorie de la diffusion doit tenir compte de la variation de la largeur de la couche d'arrêt lorsqu'on renverse la polarité de la tension appliquée.

Lorsque la source d'alimentation est branchée en sens inverse, la largeur et la résistivité de la couche d'arrêt augmentent parce que le champ extérieur extrait les électrons de la région de transition :

$$l_1 = \left[\frac{2\varepsilon_r \varepsilon_0 (V_c + V)}{en}\right]^{1/2} > l. \tag{9.102}$$

L'application du champ extérieur en sens direct provoque une diminution de la largeur de la couche d'arrêt :

$$l_2 = \left[\frac{2\varepsilon_r \varepsilon_0 (V_c - V)}{en}\right]^{1/2} < l \tag{9.103}$$

et une augmentation de la conductivité du contact. Pour $V = V_c$ la couche d'arrêt disparaît et la résistivité du contact devient égale à celle des régions profondes du semi-conducteur.

Jonction *p-n*. — Le contact de deux semi-conducteurs de type différent (*jonction p-n*) est l'élément essentiel de la plupart des ap-

pareils à semi-conducteurs. On a mis au point plusieurs techniques permettant d'obtenir une jonction *p-n* (alliage, tirage, diffusion, déposition épitaxiale, dopage par implantation d'ions). Toutes ces techniques ont pour but de réaliser une jonction dans un monocristal pour réduire le nombre d'imperfections de la structure sur la frontière qui peuvent devenir des centres de recombinaison des porteurs de charges.

Lorsqu'un semi-conducteur de type *n* est mis en contact avec un semi-conducteur de type *p* (fig. 9.27, *a* et *b*), un échange d'élec-

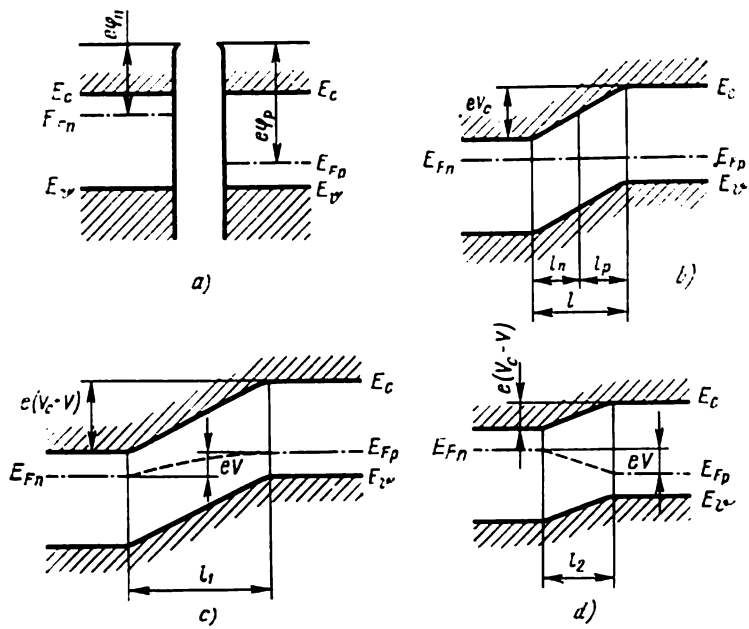


Fig. 9.27

trons intense commence entre les deux corps. La concentration des électrons libres est plus forte dans le semi-conducteur de type *n* que dans celui de type *p*, alors que la concentration des trous est plus élevée dans le semi-conducteur de type *p* que dans celui de type *n*. Par suite de la différence des concentrations, les électrons du semi-conducteur de type *n* diffusent vers le semi-conducteur de type *p* en laissant dans la région de contact du semi-conducteur de type *n* une charge positive non compensée constituée par les ions d'impureté donatrice. Les trous diffusent à leur tour vers le semi-conducteur de type *n*, ce qui fait apparaître dans la région de contact du semi-conducteur de type *p* une charge négative des ions d'impureté acceptrice. Tous les niveaux énergétiques du semi-conducteur de type *n* qui s'est chargé positivement s'abaissent, tandis que les niveaux énergétiques du semi-conducteur de type *p* s'élèvent et un

champ dû à la différence de potentiel de contact V_c apparaît entre les deux semi-conducteurs. Ce champ croîtra jusqu'à l'instant où le courant de porteurs de charge qu'il fait circuler en sens inverse du courant de diffusion compense ce dernier. Le passage préférentiel de charges prendra fin lorsque les niveaux de Fermi deviendront égaux dans les deux semi-conducteurs (au bout de 10^{-9} s environ) pour $eV_c = e(\varphi_p - \varphi_n)$.

La région de jonction est appauvrie en porteurs de charges libres et contient surtout des charges immobiles des ions d'impuretés. De ce fait, bien que sa largeur soit petite $l \approx 10^{-6}$ à 10^{-8} m, une jonction *p-n* offre une forte résistance, très supérieure à celle de la masse restante des semi-conducteurs. On peut donc considérer que lorsqu'une tension extérieure est appliquée entre les semi-conducteurs en contact, elle se trouve chutée entièrement dans la jonction.

De même que dans le cas du contact métal-semi-conducteur, le champ dû à la différence de potentiel de contact produite par les charges des ions fixes ($\sim 10^5$ à 10^6 V/m) incurve les bandes d'énergies dans les limites de la jonction *p-n*. Là où le champ ne s'exerce pas, le potentiel est constant et, en dehors de la jonction. les bandes d'énergies ne sont pas courbées (fig. 9.27, *b*). Pour les semi-conducteurs non dégénérés, la différence de potentiel de contact s'exprime par

$$V_c = \frac{kT}{e} \ln \frac{n_n}{n_p} = \frac{kT}{e} \ln \frac{p_p}{p_n}, \qquad (9.104)$$

où n_n et p_n sont les concentrations des électrons de conduction et des trous dans le semi-conducteur de type *n*; n_p et p_p. les mêmes concentrations dans le semi-conducteur de type *p*.

Il résulte de l'expression (9.104) que la différence de potentiel de contact augmente avec le degré de dopage des semi-conducteurs.

Si les concentrations d'impuretés dans les semi-conducteurs de type *n* et de type *p* sont égales à N_d et N_a respectivement, le rapport entre les dimensions des deux parties de la jonction est $l_n/l_p = N_a/N_d$. Lorsque les concentrations d'impuretés sont égales, $l_n = l_p$ et la jonction est dite symétrique, alors que pour $l_n \neq l_p$ elle est asymétrique. A l'état d'équilibre la largeur totale de la jonction (dite abrupte) est égale à

$$l = \left(\frac{2\varepsilon_r\varepsilon_0}{e} V_c \frac{n_n + p_p}{n_n p_p}\right)^{1/2}. \qquad (9.105)$$

En l'absence de champ électrique extérieur le courant global à travers la jonction *p-n* est nul, car il est constitué par des courants opposés de porteurs de charges majoritaires et minoritaires qui se compensent mutuellement.

Le courant de porteurs de charges majoritaires (le courant d'électrons I_{e0} venant de la région *n* et le courant de trous I_{p0} venant de la région *p*) est dû à leur diffusion à travers la frontière de la jonction par suite de la différence de concentrations. Au cours de la diffusion les porteurs de charges surmontent l'action retardatrice de

la différence de potentiel de contact, puis, ayant passé dans le semi-conducteur de type contraire, y deviennent des porteurs de charges minoritaires et se recombinent, de sorte que leur concentration décroît et devient, à une certaine distance de la frontière de la jonction, égale à la concentration en équilibre des porteurs minoritaires.

Le courant opposé de porteurs minoritaires (le courant I'_{e0} d'électrons venant de la région p et le courant I'_{p0} de trous venant de la région n) se détermine par les processus de leur génération thermique et par leur diffusion ultérieure vers la région de jonction. Les porteurs minoritaires arrivant dans la région de jonction sont accélérés par le champ de différence de potentiel de contact et constituent un courant de dérive opposé au courant de diffusion des porteurs majoritaires. A l'état d'équilibre, le courant d'électrons et le courant de trous sont égaux l'un à l'autre ($I_{e0} = I'_{e0}$ et $I_{p0} = I'_{p0}$), si bien que le courant global à travers la jonction est nul.

Lorsqu'une tension extérieure V est appliquée à la jonction p-n en sens inverse, c'est-à-dire dans le sens de la différence de potentiel de contact (le pôle positif à la région n et le pôle négatif à la région p), les niveaux de Fermi des deux semi-conducteurs se trouvent décalés l'un par rapport à l'autre de la quantité eV et l'état d'équilibre du système est troublé (fig. 9.27, c).

Le champ appliqué fait sortir les particules chargées de la région de jonction en y laissant des charges fixes des ions d'impuretés. Il en résulte une augmentation de la largeur et de la résistance de la région de jonction:

$$l_1 = \left[\frac{2\varepsilon_r\varepsilon_0}{e}(V_c + V)\frac{n_n + p_p}{n_n p_p}\right]^{1/2}. \qquad (9.106)$$

Les courants de porteurs de charges majoritaires diminuent de $e^{\frac{eV}{kT}}$ fois, car la hauteur de la barrière de potentiel qu'ils ont à surmonter augmente de eV, tandis que les courants de porteurs minoritaires qui n'ont pas à franchir la barrière de potentiel restent inchangés. En première approximation, le nombre de porteurs minoritaires ayant traversé la jonction p-n ne dépend pas de la tension appliquée et se détermine uniquement par la vitesse de génération thermique de porteurs de charges et par la largeur de la région dont ils peuvent pénétrer, par diffusion, sans se recombiner, dans la région où s'exerce le champ accélérateur de la jonction. Le courant global circulant à travers la jonction s'exprime par

$$I = (I_{e0} + I_{p0})\, e^{-\frac{eV}{kT}} - (I'_{e0} + I'_{p0}) = (I'_{e0} + I'_{p0})\,(e^{-\frac{eV}{kT}} - 1). \qquad (9.107)$$

Pour $|eV| \gg kT$, le courant qui parcourt la jonction en sens inverse tend à se saturer, car $e^{-\frac{eV}{kT}} \to 0$ et est égal au courant de porteurs minoritaires:

$$I_{sat} = -(I'_{e0} + I'_{p0}). \qquad (9.108)$$

Le calcul montre que dans une jonction *p-n* étroite le courant de porteurs minoritaires s'exprime par

$$I'_{e0} + I'_{p0} = e\left(\frac{L_n n_p}{\tau_n} + \frac{L_p p_n}{\tau_p}\right), \qquad (9.109)$$

où L_n est la *longueur de diffussion des électrons dans la région p* (distance à la frontière de la jonction sur laquelle la concentration des électrons dans la région *p* tombe à 1/e de sa valeur); L_p, la *longueur de diffusion des trous dans la région n*; τ_n et τ_p sont respectivement la durée de vie moyenne des électrons dans la région *p* et des trous dans la région *n*.

La différence de potentiel *V* appliquée en sens direct diminue le champ dû à la différence de potentiel de contact et réduit la barrière de potentiel de la quantité *eV* (fig. 9.27, *d*). La largeur de la barrière diminue elle aussi:

$$l_2 = \left[\frac{2\varepsilon_r \varepsilon_0}{e}(V_c - V)\frac{n_n + p_p}{n_n p_p}\right]^{1/2}. \qquad (9.110)$$

Le nombre de porteurs de charges majoritaires capables de franchir la barrière de potentiel due à la jonction *p-n* devient maintenant plus grand, l'*injection* des électrons dans la région *p* et des trous dans la région *n* devient plus facile et le courant prend une valeur $e^{\frac{eV}{kT}}$ fois plus grande que celle en équilibre. Puisque dans ce cas lui aussi les porteurs de charges minoritaires n'ont pas à franchir la barrière de potentiel, le courant qu'ils transportent reste inchangé et le courant total traversant la jonction en sens direct a pour expression

$$I = (I_{e0} + I_{p0})\, e^{\frac{eV}{kT}} - (I'_{e0} + I'_{p0}) = (I'_{e0} + I'_{p0})\left(e^{\frac{eV}{kT}} - 1\right). \qquad (9.111)$$

Si l'on réunit les expressions (9.107), (9.109) et (9.111), on obtient l'équation de la courbe caractéristique courant-tension de la jonction *p-n*:

$$I = e\left(\frac{L_n n_p}{\tau_n} + \frac{L_p p_n}{\tau_p}\right)\left(e^{\pm\frac{eV}{kT}} - 1\right), \qquad (9.112)$$

où les signes «+» et «—» correspondent à sa polarisation en sens direct et en sens inverse.

L'allure de la caractéristique courant-tension qui permet de constater la conductibilité unipolaire de la jonction *p-n* est montrée sur la fig. 9.28.

Les conditions d'échange de porteurs de charges sont différentes pour les jonctions symétrique et asymétrique. Dans la jonction asymétrique, le courant d'électrons et le courant de trous ne sont pas égaux l'un à l'autre. Pour $N_a \gg N_d$, le courant dans le sens direct est transporté essentiellement par des trous et la jonction sert d'émet-

teur de trous dans la région n. Pour $N_a \ll N_d$, la jonction joue le rôle d'émetteur d'électrons dans la région p.

La forme de la courbe courant-tension dépend en grande part de la température de la jonction. Aux températures élevées, la croissance du courant direct avec l'augmentation de la tension V se ralentit. En même temps la vitesse de génération thermique de porteurs minoritaires augmente, le courant inverse augmente donc lui aussi. A des températures pour lesquelles la conductibilité des semi-conducteurs devient intrinsèque, les niveaux de Fermi se déplacent vers le milieu de la bande interdite de sorte que la barrière de potentiel ainsi que les propriétés redresseuses de la jonction disparaissent.

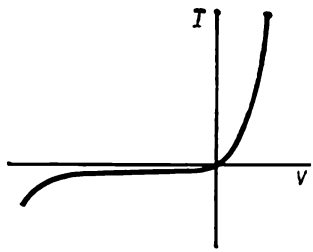


Fig. 9.28

La région de la jonction p-n est appauvrie en porteurs de charges et peut donc être considérée comme une couche diélectrique séparant un semi-conducteur de type p et un semi-conducteur de type n dont les charges sont de signes contraires. C'est pourquoi dans des champs extérieurs alternatifs la jonction p-n présente une impédance complexe dont la partie réactive se comporte comme une capacité.

Claquage d'une jonction *p-n*. Effet tunnel. — Lorsque la tension appliquée en sens inverse à une jonction p-n atteint une certaine valeur appelée tension de claquage, le courant inverse commence à croître brusquement: il se produit un *claquage de la jonction* (fig. 9.28). Suivant la nature des phénomènes intervenant on distingue quatre types principaux de claquage: par effet tunnel, par avalanche, thermique et superficiel.

Le *claquage par effet tunnel* (claquage ou effet Zener) se manifeste dans des jonctions étroites selon le mécanisme suivant: les électrons des niveaux d'impuretés ou de la bande de valence du semi-conducteur de type p passent par effet tunnel, à travers la bande interdite, dans la bande de conduction du semi-conducteur de type n lorsque, sous l'effet d'une forte tension V, les niveaux d'impuretés ou le niveau supérieur de la bande de valence du semi-conducteur de type p se placent en dessus du niveau inférieur de la bande de conduction du semi-conducteur de type n. L'intensité critique du champ correspondant au commencement d'un claquage par effet tunnel est de l'ordre de 10^7 à 10^8 V/m.

Le *claquage par avalanche* d'une jonction p-n présente de grandes analogies avec celui dans des gaz. Il est dû aux processus d'ionisation par choc des atomes du semi-conducteur provoquée par l'accélération des porteurs minoritaires dans le champ d'une jonction de largeur suffisante lorsque l'augmentation du nombre d'électrons et de trous prend l'allure d'une avalanche.

Dans le cas d'un *claquage thermique*, l'énergie dégagée par le

courant inverse dans la résistance de la jonction *p-n* élève la température de la jonction si l'évacuation de la chaleur n'est pas suffisante, ce qui provoque à son tour une croissance du courant inverse et donc un échauffement plus intense de la jonction.

Le *claquage superficiel* est dû à l'influence que les charges superficielles et les propriétés diélectriques du milieu environnant ont sur la hauteur et la forme de la barrière de potentiel à l'endroit où la jonction *p-n* coupe la surface du semi-conducteur et par là même sur

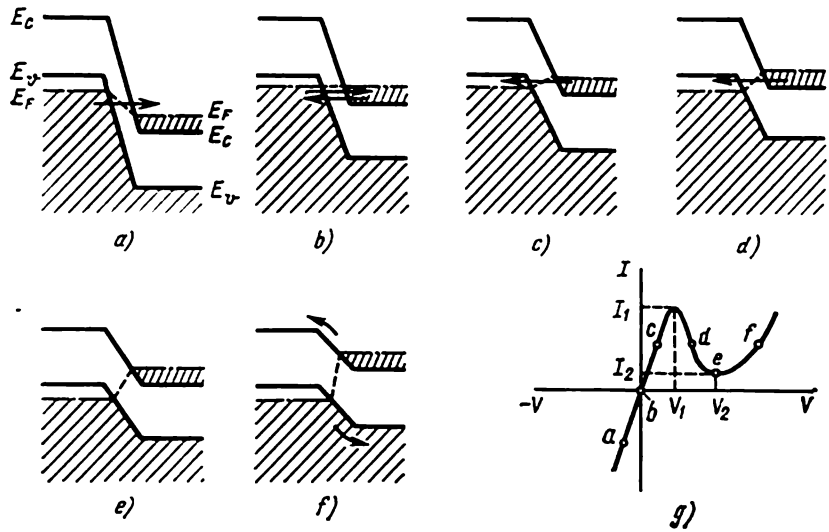


Fig. 9.29

les conditions dans lesquelles deviennent possibles l'ionisation par choc et le passage des électrons par effet tunnel.

Les propriétés d'une jonction *p-n* dépendent fortement du degré de dopage des semi-conducteurs. Lorsque les semi-conducteurs sont fortement dopés, la concentration en impuretés atteint 10^{24} à 10^{26} atomes dopeurs par mètre cube et les atomes d'impureté se situent si près l'un de l'autre que les fonctions d'onde de leurs électrons se recouvrent et les niveaux d'impureté s'étalent en bandes d'impureté qui se recouvrent à leur tour avec la bande de conduction dans la région *n* et avec la bande de valence dans la région *p*, ce qui a pour effet une diminution de la largeur de la bande interdite. Les gaz d'électrons et de trous deviennent dégénérés et le niveau de Fermi se situe dans la bande de conduction du semi-conducteur de type *n* et dans la bande de valence du semi-conducteur de type *p*. Les bandes d'énergies dans la région de jonction sont fortement incurvées (fig. 9.29, *b*) et la largeur de la région de jonction est petite. Il y a par suite une probabilité de passage des électrons par effet tunnel à travers la barrière de potentiel. L'effet tunnel

étant indépendant de la température, les diodes qui mettent à profit cet effet (*diodes tunnel* que l'on appelle encore diodes Esaki) peuvent fonctionner dans une large gamme de température.

Le principe de fonctionnement d'une diode tunnel peut s'expliquer en examinant les diagrammes énergétiques de la jonction *p-n* correspondant aux divers points de la caractéristique courant-tension (fig. 9.29, *g*).

Au cours des passages par effet tunnel la densité de courant est proportionnelle à la densité des niveaux énergétiques occupés d'une part de la jonction et à la densité des niveaux libres situés à la même hauteur d'autre part de la jonction.

Dans une diode polarisée en sens inverse, les électrons passent de la bande de valence du semi-conducteur de type *n* dans les niveaux libres de la bande de conduction du semi-conducteur de type *n* (fig. 9.29, *a*) et le courant traversant la jonction *p-n* est nettement supérieur au courant d'électrons opposé (point *a* de la caractéristique courant-tension). Pour $V = 0$, le système est à l'état d'équilibre et les niveaux de Fermi des deux semi-conducteurs se situent à une même hauteur (fig. 9.29, *b*). Le mouvement des électrons du semi-conducteur de type *n* vers le semi-conducteur de type *p* est donc compensé par le courant d'électrons circulant en sens inverse, si bien que le courant résultant est nul (point *b* de la caractéristique courant-tension).

Lorsqu'on augmente la tension appliquée en sens direct (point *c* de la caractéristique courant-tension), le courant est constitué par les électrons passant des niveaux occupés de la bande de conduction du semi-conducteur de type *n* vers les niveaux libres de la bande de valence du semi-conducteur de type *p* (fig. 9.29, *c*). Pour $V = V_1$, le bord inférieur de la bande de conduction du semi-conducteur de type *n* se confond avec le niveau de Fermi dans la bande de valence du semi-conducteur de type *p*. Si la tension appliquée s'accroît encore, le nombre de niveaux occupés par les électrons dans la région *n* qui sont situés au droit des niveaux libres dans la région *p* diminue et en même temps une bande interdite de la région *p* se trouve placée en face d'une partie des niveaux occupés de la bande de conduction du semi-conducteur de type *n* (fig. 9.29, *d*), de sorte que le courant commence à décroître brusquement (point *d* de la caractéristique courant-tension) pour atteindre son minimum lorsque le niveau supérieur de la bande de valence du semi-conducteur de type *p* se confond avec le niveau inférieur de la bande de conduction du semi-conducteur de type *n* (fig. 9.29, *e*, point *e* de la caractéristique courant-tension). Si l'on continue à augmenter la tension directe, le mécanisme de conductibilité électrique devient le même que celui dans une jonction *p-n* ordinaire (diffusion) et le courant commence de nouveau à s'accroître (fig. 9.29, *f*, point *f* de la caractéristique courant-tension).

Ainsi la courbe caractéristique courant-tension d'une diode tunnel comporte une région à résistance différentielle négative, ce

qui permet d'utiliser une telle diode comme élément actif dans des oscillateurs, amplificateurs et convertisseurs d'oscillations à haute fréquence. Pour rendre possible un échange d'électrons efficace par effet tunnel, l'intensité du champ régnant dans la jonction *p-n* doit être de l'ordre de 10^8 V/m et donc le degré de dopage doit assurer une largeur de la jonction de l'ordre de 10 nm.

Un paramètre important de la diode tunnel est le rapport du courant de pic I_1 au courant de vallée I_2, qui détermine la pente de la partie descendante de la caractéristique et dépend du matériau et de la technologie de réalisation de la jonction *p-n*. Dans les appareils réels le courant I_2 est toujours un peu supérieur au courant de diffusion dans la jonction *p-n* ordinaire du fait qu'en présence d'un grand nombre d'impuretés les frontières des bandes d'énergie ne sont pas bien précises, en outre, la présence d'impuretés étrangères provoque la formation de niveaux localisés dans la bande interdite auxquels les électrons peuvent passer par effet tunnel pour « tomber » ensuite dans la bande de valence.

Comme le fonctionnement de la diode tunnel n'est pas lié aux processus lents de recombinaison et de diffusion et le temps de traversée, par effet tunnel, d'une barrière est de l'ordre de 10^{-13} s, les diodes tunnel peuvent être utilisées à des fréquences très élevées (plusieurs dizaines de gigahertz). Les tensions de travail qui ne dépassent pas quelques dixièmes de volt et une faible consommation d'énergie associées à une haute rapidité de fonctionnement rendent les diodes tunnel capables d'être utilisées dans les calculateurs électroniques.

Il existe une variété de diode tunnel connue sous le nom de *diode inverse* dans laquelle les semi-conducteurs de part et d'autre de la jonction sont dans un état voisin de celui de dégénérescence, alors que le niveau de Fermi se situe près du bas de la bande de conduction dans la région *n* et près du haut de la bande de valence dans la région *p*. Pour $V < 0$, la caractéristique courant-tension d'une telle jonction *p-n* se confond avec celle d'une diode tunnel, et pour $V > 0$, son allure est presque la même que celle de caractéristique courant-tension d'une diode ordinaire. La région de la caractéristique près de $V = 0$ est fortement non linéaire si bien que la diode inverse peut servir à la détection et à la conversion de signaux très faibles (fractions de volt) aux fréquences élevées.

Transistors. — L'association en série de deux jonctions *p-n* dans un même cristal permet de réaliser une triode à cristal (*transistor*) qui sert, de même que la triode à vide, à l'amplification d'oscillations électriques mais se distingue par des dimensions réduites, une faible consommation de puissance et une haute fiabilité. Les plus répandus sont des transistors à jonction comportant deux jonctions *p-n* planes présentant soit une structure *p-n-p*, soit une structure *n-p-n*.

La fig. 9.30 montre le schéma électrique et les diagrammes énergétiques d'un transistor de type *n-p-n* (*a*, en l'absence de tensions;

b, en présence de tensions). La jonction de gauche, nommée *jonction émettrice*, est montée en sens direct et la jonction de droite, appelée *jonction collectrice*, en sens inverse. Le courant d'électrons issus de l'*émetteur* diffuse à travers la *base* vers le *collecteur* et diminue la résistance de la jonction collectrice, en provoquant une augmentation du courant dans le circuit de collecteur et une croissance de la tension aux bornes de la charge d'utilisation R. Une faible conductance de la jonction collectrice permet d'intercaler dans son circuit une forte résistance de charge si bien que de petites variations du courant de collecteur entraînent une variation considérable de la tension sur la résistance R.

L'épaisseur de la base est petite, très inférieure à la longueur de diffusion des porteurs de charge minoritaires (électrons) et le

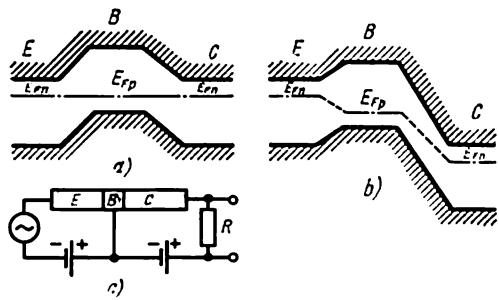


Fig. 9.30

degré de son dopage est plus faible que celui de l'émetteur, si bien que les électrons passent de l'émetteur au collecteur pratiquement sans se recombiner dans la base. On peut considérer de façon approchée que le courant de collecteur est égal au courant d'électrons issus de l'émetteur, mais comme la résistance du circuit de collecteur est beaucoup plus grande que celle du circuit d'émetteur, la puissance de sortie excède la puissance d'entrée, de sorte que le transistor peut servir à l'amplification en puissance et en tension.

Un transistor de type *p-n-p* fonctionne d'une manière analogue à cette différence près que la liaison entre l'émetteur et le collecteur y est assurée par un courant de trous.

La fig. 9.30, *c* représente un montage du transistor dit *base à la masse* ou *base commune*. Lorsque le transistor est monté *en émetteur commun*, le signal d'entrée est appliqué entre l'émetteur et la base, alors que le signal de sortie est prélevé entre l'émetteur et le collecteur. Un tel montage permet une amplification en tension et en courant.

Le comportement en fréquence d'un transistor et notamment son aptitude à fonctionner aux fréquences élevées dépendent en grande

partie de l'épaisseur de sa base, car aux fréquences élevées le temps de diffusion des électrons à travers la base est de l'ordre de grandeur de la période des oscillations à amplifier et tous les porteurs de charge n'arrivent pas à atteindre le collecteur. De plus, les trajectoires suivies par les électrons lors de la diffusion à travers la base et les temps de transit sont différents, ce qui provoque une distorsion du signal haute fréquence à amplifier. Or, la diminution de l'épaisseur de la base est limitée par le danger de claquage. C'est pourquoi, dans les transistors pour hautes fréquences, on introduit entre la base et le collecteur une couche de semi-conducteur intrinsèque en réalisant des structures de type *p-n-i-p* ou *n-p-i-n* dans lesquelles la résistance de la couche *i* fait apparaître un champ électrique intense. Dans une telle structure les porteurs de charges diffusent à travers une base mince pour être accélérés ensuite par le champ de la couche *i* si bien que le temps de transit dans la base est très petit et le transistor peut être utilisé aux fréquences élevées.

Il existe d'autres combinaisons de jonctions *p-n* permettant de réaliser des dispositifs à semi-conducteurs destinés à divers usages que nous n'étudions pas dans ce livre.

Hétérojonctions. — L'*hétérojonction* représente le contact de deux semi-conducteurs différents à largeur inégale des bandes d'énergie (à la différence des *homojonctions* étudiées plus haut, qui sont réalisées au sein d'un même cristal). Au sens plus large, la notion d'hétérojonction englobe non seulement le contact de deux semi-conducteurs mais, en général, le contact entre deux substances différentes, entre un métal et un semi-conducteur par exemple. Les jonctions *p-n* ordinaires elles-mêmes peuvent être considérées comme un cas particulier de l'hétérojonction.

Les structures stratifiées contenant des substances différentes: métaux, semi-conducteurs, diélectriques (*hétérostructures*) trouvent des applications de plus en plus nombreuses en électronique et permettent de réaliser des appareils à circuits monolithiques présentant les propriétés les plus variées. Ce sont les hétérojonctions à semi-conducteurs de type *p-n*, *n-n* et *p-p* qui présentent le plus grand intérêt.

Une des principales difficultés que l'on rencontre lors de la réalisation des hétérojonctions est due à la nécessité de choisir des substances dont les différences de structure cristalline soient minimales (il est désirable que les constantes de leurs réseaux cristallins soient égales l'une à l'autre à 0,5 % près) et les coefficients de dilatation thermique soient identiques, sinon l'endroit de contact devient le siège d'imperfections importantes et en premier lieu de dislocations. Pour l'obtention des hétérojonctions on a recours à des méthodes de déposition épitaxiale des cristaux, de fusion superficielle, d'évaporation sous vide d'un semi-conducteur sur un autre. Comme exemples d'hétérojonctions de deux semi-conducteurs on peut indiquer AlAs-GaAs, GaAs-$Al_xGa_{1-x}As$, GaAs-$In_xGa_{1-x}As$, GaAs-Ge, GaAs-GaP, GaAs-InAs, ZnSe-ZnTe et autres.

La fig. 9.31 montre les diagrammes énergétiques des hétérojonctions parfaitement abruptes à largeur différente de la bande interdite.

On y voit les principales particularités d'une hétérojonction de deux semi-conducteurs: la barrière de potentiel de hauteur diffé-

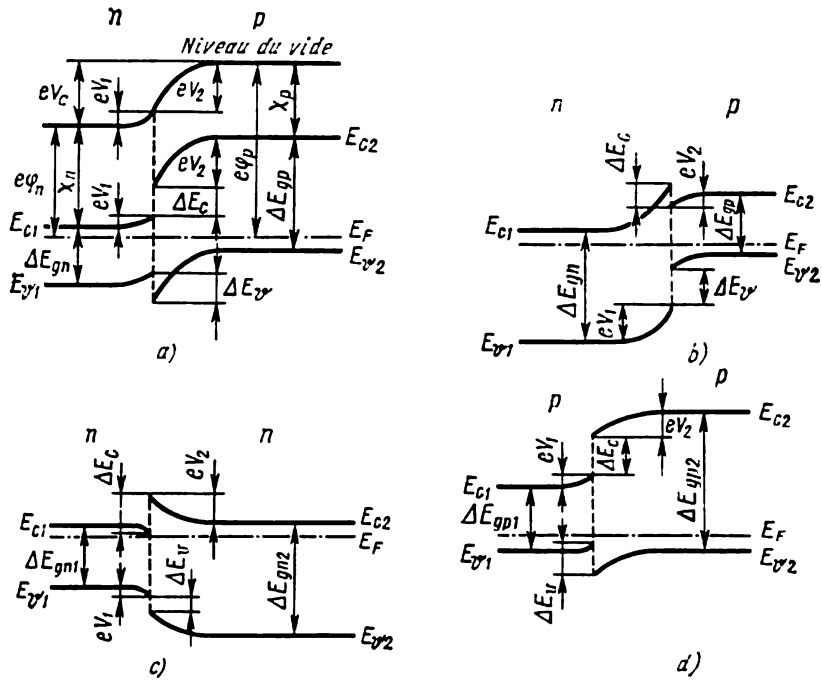


Fig. 9.31

rente pour les électrons et pour les trous et la rupture des bandes à la limite de séparation (ΔE_c et ΔE_v).

En effet, lorsque les deux semi-conducteurs sont mis en contact, un état d'équilibre s'établit par suite de l'échange de porteurs de charges si bien que les niveaux de Fermi deviennent égaux dans les deux semi-conducteurs, ce qui conduit à une discontinuité dans la position des bandes d'énergie. L'intervalle de discontinuité énergétique dans la bande de conduction se détermine par la différence des travaux de sortie externes, alors que celui dans la bande de valence dépend aussi du rapport entre les dimensions des bandes interdites.

Les défauts du réseau cristallin qui apparaissent à l'endroit de contact lorsque la différence des constantes des réseaux excède 1 % ou les coefficients de dilatation thermique sont différents, conduisent à la formation de niveaux énergétiques additionnels à la limite

de séparation. Les charges qui s'accumulent à ces niveaux peuvent provoquer une courbure additionnelle des bandes d'énergies.

Une particularité importante de l'hétérojonction est que les conditions de mouvement des électrons et des trous sont différentes, ce qui tient à l'inégalité des barrières de potentiel. Bien que la hauteur des barrières dépende de la tension extérieure appliquée ou de l'illumination de l'hétérojonction, une différence dans les conditions de mouvement des porteurs de charges subsiste néanmoins.

La fig. 9.31, *a* représente le diagramme énergétique d'une hétérojonction *n-p* à la plus large bande interdite dans la région *p* ($\Delta E_{gp} > \Delta E_{gn}$). La différence de potentiel de contact totale se détermine par la différence des travaux de sortie ou par la courbure totale des bandes d'énergies:

$$V_c = \frac{e\varphi_p - e\varphi_n}{e} = \frac{eV_1 + eV_2}{e} = V_1 + V_2. \qquad (9.113)$$

Les électrons qui se déplacent de la région *n* dans la région *p* ont à surmonter une haute barrière de potentiel $E_{c2} - E_{c1}$, alors que les trous venant de la région *p* dans la région *n* (du niveau E_{v2} au niveau E_{v1}) n'ont qu'à franchir une barrière en pic plus basse. C'est pourquoi le courant à travers l'hétérojonction sera constitué essentiellement par des porteurs de charge d'un signe, c'est-à-dire par les trous qui sont injectés du semi-conducteur de type *p* dans le semi-conducteur de type *n*.

Il n'en est plus de même pour une hétérojonction *n-p* lorsque $\Delta E_{gn} > \Delta E_{gp}$. Dans ce cas la barrière de potentiel est considérablement plus haute pour les trous venant de la région *p* que pour les électrons venant de la région *n* (fig. 9.31, *b*) et donc le courant de trous à travers la jonction est négligeable devant le courant d'électrons. A droite de la discontinuité dans la bande de conduction il se forme une vallée (un puits de potentiel qui accumule les électrons). Le mécanisme de passage des électrons à travers la barrière dans la bande de conduction dépend de la valeur du pic ΔE_c. Trois mécanismes différents de mouvement des électrons sont possibles: l'injection à travers (par dessus) la barrière, de même que dans une homojonction si l'énergie des particules est suffisante, la traversée par effet tunnel du pic et enfin la recombinaison des porteurs de charges à la limite de séparation si le réseau cristallin comporte un grand nombre de défauts. Le courant traversant une hétérojonction dans le sens direct est une fonction exponentielle de la tension appliquée. Pour de faibles valeurs de V,

$$I \sim \exp\left(\frac{eV}{\eta kT}\right), \qquad (9.114)$$

où η est un coefficient qui tient compte de la génération et de la recombinaison des porteurs de charges à la limite de séparation et est égal à quelques unités.

Pour des valeurs plus fortes de V, la relation entre le courant et la tension se décrit par la formule

$$I \sim \exp(AV) \exp(BT), \qquad (9.115)$$

où A et B sont des constantes qui ne dépendent ni de la tension, ni de la température.

Les diagrammes énergétiques des *hétérojonctions n-n* et *p-p isotypes* sont montrés sur les fig. 9.31, *c* et *d*. Les conditions de mouvement des électrons dans la structure *n-n* étant différentes de part et d'autre du contact, la courbe caractéristique courant-tension est asymétrique si bien que l'hétérojonction peut servir au redressement. Il en est de même pour les trous dans l'hétérojonction *p-p*.

Puisque le courant n'est transporté que par des porteurs de charge majoritaires et le renversement de la polarité de la tension extérieure ne provoque pas de récombinaison de porteurs de charge minoritaires, l'inertie du processus de commutation est faible (une situation analogue s'observe aussi dans un contact métal-semi-conducteur à barrière de Schottky). Cette propriété des hétérojonctions isotypes est mise à profit pour la réalisation d'une diode de commutation à haute rapidité de fonctionnement dont le temps de commutation ne dépasse pas quelques dixièmes de nanoseconde.

Ce n'est qu'un des exemples d'emploi des hétérojonctions dans les dispositifs électroniques. La technologie perfectionnée de réalisation d'hétérostructures a permis de mener de larges recherches concernant la physique des hétérojonctions et la mise au point de nouveaux dispositifs présentant des propriétés que les homojonctions ne possèdent pas. En outre, l'emploi d'hétérojonctions dans des dispositifs réalisés à base d'homojonctions, utilisés auparavant, a permis d'améliorer considérablement leurs paramètres.

Les hétérojonctions ont servi de base pour l'élaboration de transistors à émetteur à large bande dans lesquels une injection intense de porteurs de charges dans la base est assurée sans procéder à un dopage fort de l'émetteur; des hétérolasers à injection, c'est-à-dire des sources de rayonnement cohérent fonctionnant en continu à la température ordinaire; des diodes semi-conductrices de puissance; des diodes tunnel à rapport élevé I_1/I_2; des photorécepteurs à large bande; des convertisseurs de rayonnement; des diodes électroluminescentes; divers appareils de l'opto-électronique et de nombreux autres appareils et dispositifs électroniques.

Le domaine d'emploi des hétérojonctions s'élargit sans cesse et leurs applications en électronique sont très riches en promesses.

§ 9.7. Phénomènes à la surface des semi-conducteurs et dans les couches minces

Les propriétés des structures semi-conductrices dépendent en grande part de l'état de leur surface qui constitue un dérangement évident de la régularité du réseau cristallin. Les liaisons covalentes

des atomes superficiels étant incomplètes, la surface devient capable d'interagir activement avec le milieu environnant. Les effets de surface ont une influence particulière sur le fonctionnement des circuits intégrés à couches minces dont le rapport de l'aire de la surface au volume est élevé. Le mécanisme de conduction électrique des films minces présente également quelques particularités. Il est donc nécessaire d'étudier sommairement les phénomènes intervenant à la surface des semi-conducteurs et dans les couches minces de solides.

Etats énergétiques de surface et diagramme énergétique. — La structure énergétique juste à la surface d'un corps se caractérise par l'existence d'*états de surface*, c'est-à-dire de niveaux énergétiques localisés qui se situent en règle générale dans la bande interdite. Les électrons ou les trous occupant ces niveaux se concentrent près de la surface du semi-conducteur.

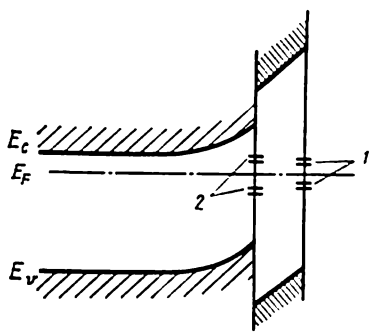


Fig. 9.32

Les états de surface existent même dans un cristal parfait. La résolution de l'équation de Schrödinger, compte tenu du fait que près de la frontière du corps la périodicité de la structure est dérangée, montre l'existence dans le cristal de niveaux d'énergie permis additionnels qui sont localisés près de la surface (*niveaux de Tamm*) et ont une densité de l'ordre de 10^{19} m^{-2} (v. § 8.4). La présence de liaisons covalentes non compensées des atomes à la frontière du réseau des cristaux parfaits provoque elle aussi la formation d'états de surface (*niveaux de Schockley*). La densité des niveaux de Schockley se détermine, de même que celle des niveaux de Tamm, par la concentration des atomes superficiels et est égale à 10^{19} m^{-2}.

Dans les cristaux réels, le rôle principal revient aux niveaux liés à la distorsion du potentiel du réseau près de la surface, distorsion due aux atomes ou aux ions d'impureté absorbés sur la surface et aux défauts de la surface produits au cours du traitement technologique du semi-conducteur. Lorsque la concentration des défauts est forte, les niveaux de surface se décomposent pour former une bande d'énergie de surface.

De même que les niveaux donneurs ou accepteurs d'un semiconducteur, les états de surface peuvent échanger des électrons avec la bande de conduction ou avec la bande de valence, ce qui fait apparaître près de la surface une couche d'électrons ou de trous chargée. En règle générale, un semi-conducteur est recouvert d'une couche d'oxydes (fig. 9.32) et les niveaux de surface se situent de part et d'autre de cette couche. On distingue deux types d'états de surface : *rapides* (*2*) et *lents* (*1*). Les états de surface à la limite de sé-

paration semi-conducteur-oxyde sont rapides, car le temps pendant lequel les électrons passent à ces états ou en reviennent dans les bandes d'énergies (temps de relaxation) n'excède pas 10^{-7} s. Les états de surface lents se situent du côté extérieur de la couche d'oxyde, de sorte que le passage des électrons des bandes du semi-conducteur à ces niveaux est difficile et exige un temps supérieur à 10^{-2} s. La densité d'états de surface lents se détermine pour une large part par le milieu gazeux environnant et s'élève à plus de 10^{17} m^{-2}, alors que la densité d'états de surface rapides est vraisemblablement de l'ordre de 10^{15} m^{-2}.

L'apparition d'une charge superficielle conduit en vertu de la condition d'électroneutralité (l'égalité à zéro de la somme de la charge volumique et de la charge superficielle) à la formation d'une charge d'espace de polarité opposée qui compense les charges près de la surface. La formation de la charge d'espace est liée à l'attraction ou à la répulsion des porteurs de charges majoritaires par les forces d'interaction électrostatique avec les charges superficielles. Dans les métaux où la concentration des électrons est de 10^{28} m^{-3}, l'épaisseur de la couche de charge d'espace ne dépasse pas 1 nm et cette couche est sans effet sur les propriétés du métal. Par contre, dans des semi-conducteurs ayant une concentration des porteurs de charges de l'orde de 10^{21} m^{-3} l'épaisseur de la couche qui compense la charge superficielle peut aller jusqu'à 1 μm, dans les semi-conducteurs intrinsèques jusqu'à 100 μm, de sorte que la couche de charge d'espace a une influence considérable sur la conductibilité électrique. Suivant le type de conductibilité électrique du semi-conducteur et le signe des charges superficielles, la couche d'espace de charge est enrichie ou appauvrie en porteurs de charges majoritaires et la répartition du potentiel dans le sens de la surface vers la profondeur du semi-conducteur est analogue à la répartition du potentiel dans un contact métal-semi-conducteur.

En résolvant l'équation de Poisson, on peut montrer que les bandes d'énergies dans la région de la charge d'espace sont courbées et que leur courbure se détermine par la densité de charges superficielles. La fig. 9.33 montre la courbure des bandes énergétiques d'un semi-conducteur de type *n* pour des charges superficielles positive (en *a*) et négative (en *b*). Dans le premier cas, la région *l* de la charge d'espace est enrichie en électrons, et dans le second cas, elle est appauvrie en électrons, car les porteurs de charge majoritaires (électrons) sont repoussés par les charges superficielles négatives. La courbure des bandes d'énergies se caractérise par la différence $e\Psi_s - E_i$, E_i étant le niveau énergétique du milieu de la bande interdite dans la masse du semi-conducteur, et Ψ_s, le *potentiel électrostatique de la surface*. On introduit également la notion de *potentiel de surface* φ_s en le définissant par la relation

$$\varphi_s = (E_F - e\Psi_s)/e. \qquad (9.116)$$

Dans le cas d'une forte densité de charges superficielles de même signe que les porteurs de charge majoritaires, la courbure des bandes d'énergies peut devenir si grande que le niveau de Fermi dans la région se trouvant immédiatement sous la surface se situera soit au-dessous du milieu de la bande interdite E_i dans un semi-conducteur de type n (fig. 9.33, c), soit au-dessus de E_i dans un semi-conducteur de type p et le potentiel de surface φ_s changera de signe.

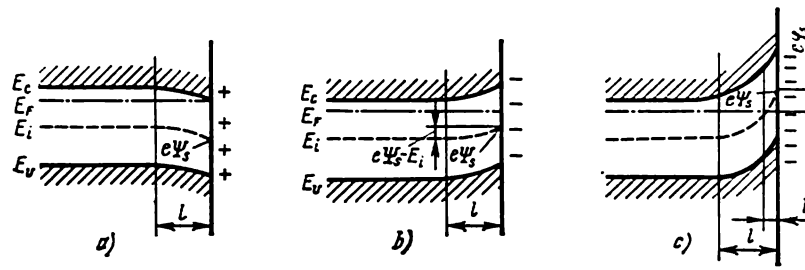


Fig. 9.33

La concentration des porteurs de charge minoritaires dans la couche superficielle l_1 sera plus forte que celle des porteurs de charge majoritaires et la couche l_1 présentera une conductibilité de type opposé à celle de l'autre masse du semi-conducteur (la couche l_1 est appelée dans ce cas *couche d'inversion*). La couche d'inversion fait apparaître dans le semi-conducteur une jonction p-n dont les propriétés dépendent de la concentration des états de surface.

Conductibilité superficielle. Effet de champ. — Les variations Δn et Δp de la concentration des porteurs de charges dans la couche superficielle d'un semi-conducteur se répercutent avant tout sur sa conductibilité électrique. La variation de conductibilité peut s'écrire sous la forme

$$\Delta\sigma = e\,(\Delta n \mu_{ns} + \Delta p \mu_{ps}), \qquad (9.117)$$

où μ_{ns} et μ_{ps} sont respectivement les mobilités des électrons et des trous dans la couche superficielle, qui peuvent différer notablement des mobilités dans la masse même du semi-conducteur par suite d'une diffusion supplémentaire sur la surface.

Le calcul montre que la quantité $\Delta\sigma$ dépend de la courbure des bandes d'énergies. La présence d'une couche enrichie en porteurs de charges augmente la conductibilité. L'appauvrissement de la couche superficielle en porteurs de charges diminue la conductivité, cependant dans le cas d'une forte concentration des charges superficielles de même signe que les porteurs majoritaires, lorsqu'au lieu d'une couche appauvrie il se forme une couche d'inversion, la conductibilité accuse de nouveau une croissance. Il est évident que la courbe traduisant la variation de la conductibilité superficielle en fonction de la courbure des bandes $e\Psi_s - E_i$ comporte un minimum.

L'enrichissement ou l'appauvrissement des couches superficielles de charge d'espace en porteurs peut également se produire sous l'effet d'un champ électrique extérieur dont le vecteur intensité est dirigé normalement à la surface du semi-conducteur. La conductibilité superficielle dépend donc du champ électrique transversal (*effet de champ*). En utilisant cette propriété, on peut déterminer la densité d'états de surface dans un semi-conducteur. A cet effet, on mesure la conductibilité superficielle en fonction de la grandeur et du sens d'un champ électrique transversal. Pareillement à ce qui se produit sous l'action des charges superficielles, la conductibilité augmente dans des champs électriques qui assurent la formation d'une couche enrichie ou d'une couche d'inversion et diminue dans un champ qui conduit à la formation d'une couche appauvrie en porteurs de charges. Cette dépendance peut être calculée théoriquement. L'écart des courbes expérimentales par rapport aux courbes de calcul s'explique par la présence d'états de surface (la charge superficielle constitue un écran masquant le champ extérieur), si bien que la comparaison des courbes expérimentale et théorique permet de calculer la concentration, la profondeur et le spectre des états énergétiques de surface, ainsi que le type de conductibilité superficielle et la courbure des bandes d'énergies.

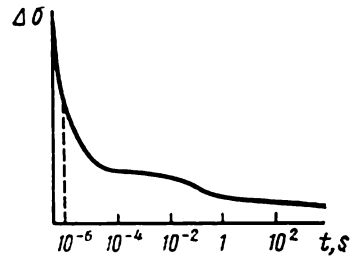


Fig. 9.34

Dans un champ électrique transversal statique la conductibilité superficielle diminue avec le temps (fig. 9.34). Aux premiers instants, la conductibilité diminue rapidement avec une constante de temps inférieure à 10^{-6} s, puis elle décroît progressivement avec une constante de temps pouvant aller jusqu'à plusieurs heures. Une telle allure de la fonction $\Delta\sigma(t)$ tient à ce que les électrons sont captés tout d'abord par des états de surface rapides et ensuite par des états de surface lents, or, pour atteindre ces derniers, les électrons ont à diffuser à travers la couche d'oxyde, ce qui exige un temps prolongé. En mesurant la vitesse de décroissance de la conductibilité superficielle en fonction du temps, on peut déterminer le temps de relaxation des états de surface rapides et lents.

La variation de la conductibilité avec l'intensité du champ électrique transversal est mise à profit pour la commande de courant électrique dans de nombreuses structures semi-conductrices et notamment dans les transistors à effet de champ.

Influence de la surface sur le fonctionnement des appareils à semi-conducteurs. — La stabilité de fonctionnement des dispositifs à semi-conducteurs dépend pour une large part des propriétés de la surface de semi-conducteur. C'est l'apparition de couches d'inversion et le changement du type de conductibilité électrique qui

exercent le plus grand effet. Indiquons quelques exemples qui illustrent l'influence des charges superficielles sur les propriétés des appareils à semi-conducteurs.

1. Une couche superficielle enrichie produite par les charges superficielles diminue l'épaisseur de la jonction *p-n*, ce qui conduit finalement à une réduction de la tension inverse de claquage.

2. Des états de surface situés au milieu de la bande interdite peuvent servir de centres de recombinaison des porteurs de charges hors d'équilibre de même que les niveaux d'impureté se trouvant dans la masse du semi-conducteur. Dans de nombreux cas la vitesse de recombinaison des porteurs de charges peut être beaucoup plus grande en surface qu'en volume. Seuls les états de surface rapides peuvent devenir des centres de recombinaison, car le temps de relaxation des états lents est trop élevé.

Le processus de recombinaison consiste en ce qu'un électron de la bande de conduction passe à un niveau de surface à la frontière du corps et ensuite dans la bande de valence en se recombinant avec un trou. La probabilité d'un tel processus est plus élevée que celle de passage direct de l'électron d'une bande dans l'autre. C'est pourquoi la recombinaison en surface est particulièrement importante dans des cristaux purs à faible concentration des centres de recombinaison en volume.

La *vitesse de recombinaison en surface s* (rapport du nombre de paires de porteurs de charges qui se recombinent par unité de surface et de temps à la concentration des porteurs excédentaires près de la région de la charge d'espace) dépend de la concentration des charges superficielles ainsi que de l'état de la surface et du milieu environnant. En particulier un décapage de la surface du cristal diminue la valeur de s de plus de 100 fois.

Les conditions les plus favorables pour la recombinaison des porteurs de charges sont réalisées lorsque la courbure des bandes d'énergies est telle que le niveau $e\Psi_s$ se confond avec le niveau de Fermi, c'est-à-dire lorsque le potentiel de surface φ_s est nul et le niveau de Fermi près de la surface se situe au voisinage du milieu de la bande interdite.

La recombinaison en surface diminue la durée de vie efficace τ_{eff} des porteurs de charges hors d'équilibre :

$$1/\tau_{eff} = 1/\tau_v + 1/\tau_s. \qquad (9.118)$$

Ici τ_v et τ_s sont les durées de vie des porteurs de charges respectivement dans le volume du semi-conducteur et à sa surface.

Pour des échantillons de petite épaisseur d

$$1/\tau_{eff} = 1/\tau_v - 2s/d. \qquad (9.119)$$

En vertu de la formule (9.109) une diminution de τ conduit à une augmentation du courant de saturation traversant la jonction *p-n* en sens inverse.

3. Le courant inverse dans la jonction *p-n* augmente encore par suite de la composante électronique ou ionique du courant de fuite circulant à travers la couche d'oxyde ou la couche d'humidité adsorbée sur la surface.

4. La croissance du courant inverse à travers la jonction *p-n* est particulièrement grande dans le cas de formation de couches d'inversion superficielles. La fig. 9.35 montre la frontière d'une jonction *p-n* pour de fortes charges superficielles positives qui peuvent se produire en cas d'adsorbtion d'humidité sur la surface. La frontière de la jonction est déplacée vers le semi-conducteur de type *p* par suite de la formation d'une couche d'inversion de plusieurs millimètres de longueur présentant une conductibilité de type *n*. La croissance du courant inverse est liée à l'augmentation de la surface effective du contact. Les couches d'inversion se forment le plus facilement dans des semi-conducteurs faiblement dopés à forte résistivité.

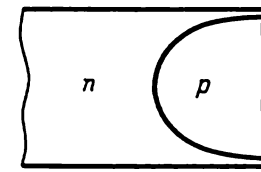


Fig. 9.35

Les couches d'inversion augmentent la probabilité de claquage de la jonction par la tension inverse appliquée. La formation d'une couche d'inversion dans la base d'un transistor peut créer un court-circuit entre émetteur et collecteur et donc altérer fortement les performances de l'appareil.

5. La présence d'états de surface rapides et lents à forte dispersion du temps de relaxation, surtout pour des états lents, entraîne une dégradation des caractéristiques de bruit de l'appareil. Dans ces conditions il devient très important de pouvoir contrôler l'état de la surface du semi-conducteur et stabiliser la structure superficielle. A cet effet, on utilise des revêtements de protection, l'hermétisation, la création d'une couche d'oxyde épaisse pour rendre plus difficile la formation de nouveaux états de surface rapides et diminuer l'influence due aux états lents, etc.

Transport de porteurs de charges dans des films minces. — Le mécanisme de transport des porteurs de charges détermine le principe de fonctionnement des éléments à couches minces des circuits électroniques. Il existe plusieurs mécanismes de transport et dans des conditions réelles ils peuvent intervenir simultanément.

Dans ce qui suit nous étudions sommairement les principaux mécanismes de conductibilité électrique des films minces.

1. La *traversée par effet tunnel* des couches diélectriques minces par les électrons est le principal mécanisme de transport dans des diélectriques à faible concentration des porteurs de charge, à petite épaisseur de la couche (inférieure à 10 nm) et à basse température. L'épaisseur de la couche est choisie inférieure au libre parcours moyen de l'électron dans le diélectrique pour prévenir une diffusion notable des électrons, mais en tenant compte du fait que le

diélectrique doit supporter une tension de l'ordre de plusieurs volts.

La barrière de potentiel entre deux électrodes métalliques séparées par une couche diélectrique a une forme assez compliquée qui peut être approchée pour les calculs par un rectangle, un trapèze (courbe *1* de la fig. 9.36) ou une parabole (courbe *2*). Le courant à travers la couche diélectrique est égal à la différence de deux courants tunnel opposés circulant à travers la barrière de potentiel pour des valeurs différentes des tensions appliquées aux électrodes, c'est-à-dire pour des positions différentes du niveau de Fermi de part et d'autre de la couche. On tient compte de la répartition des électrons dans les métaux suivant les impulsions et de la transparence de la barrière à l'approximation admise. Pour une barrière de forme parabolique la variation de la densité de courant tunnel en fonction de la différence de potentiel V appliquée à la couche s'écrit sous la forme

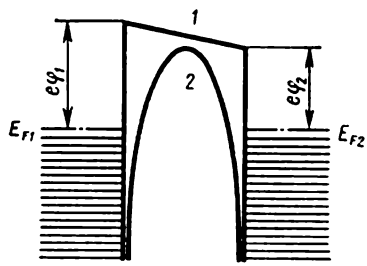


Fig. 9.36

$$j = \frac{4\pi m_c e \exp(-b_0)}{h^2 c_1^2} \frac{\pi c_1 kT}{\sin(\pi c_1 kT)} \times$$
$$\times \exp(b_1 V - b_2 V^2)\,[1 - \exp(-c_1 V)], \qquad (9.120)$$

où b_0, b_1, b_2 et c_1 sont des constantes indépendantes de V.

Cette expression est également valable pour des barrières de toute forme si les valeurs de V sont faibles. On en tire

$$\frac{j_T}{j\,|_{T=0}} = \frac{\pi c_1 kT}{\sin(\pi c_1 kT)} \approx 1 + \frac{1}{6}(\pi c_1 kT)^2. \qquad (9.121)$$

En développant en série suivant V les exponentielles figurant au second membre de l'expression (9.120) et en ne gardant que les premiers termes du développement, on obtient $j \sim V$. La variation de la densité du courant tunnel suivant une loi linéaire en fonction de la tension appliquée (pour de faibles valeurs de V) et suivant une loi quadratique en fonction de la température (9.121) est confirmée expérimentalement. Lorsque la tension appliquée s'accroît, la caractéristique courant-tension devient d'abord exponentielle, ensuite le courant subit une limitation notable par la charge d'espace dans le diélectrique due aux électrons de conduction et aux électrons captés par des niveaux énergétiques localisés (pièges).

2. Dans le cas de basses barrières de potentiel entre les électrodes métalliques séparées par une couche diélectrique ou semi-conductrice et aux températures élevées, le rôle prépondérant est joué par des *courants d'émission par-dessus la barrière* (*émission de Schottky*). Le

champ électrique accélérateur d'intensité $\mathscr{E}$ réduit la hauteur de la barrière de potentiel à la frontière du métal et diminue son travail de sortie de la quantité $\left(\frac{e^3\mathscr{E}}{4\pi\varepsilon_r\varepsilon_0}\right)^{1/2}$. Il en résulte une croissance du nombre d'électrons ayant des énergies suffisantes pour franchir la barrière.

L'émission par transfert thermique des électrons à travers la barrière de potentiel à la frontière, en présence d'un champ électrique accélérateur, est appelée *émission de Schottky*. Les électrons émis par une des électrodes métalliques tombent dans la bande de conduction du diélectrique ou du semi-conducteur et créent entre les électrodes un courant dont la densité s'exprime, dans le cas d'une couche diélectrique d'épaisseur d, par

$$j = AT^2 \exp\left(-\frac{e\varphi}{kT}\right) \exp\left[\frac{1}{kT}\sqrt{\left(\frac{e^3 \ln 2}{4\pi\varepsilon_r\varepsilon_0 d}\right)^2 + \frac{e^3 V}{4\pi\varepsilon_r\varepsilon_0 d}}\right] \times$$
$$\times \left[1 - \exp\left(-\frac{eV}{kT}\right)\right], \quad (9.122)$$

où A est la constante de Richardson (v. chap. 10); $e\varphi$, le travail de sortie de l'électron du métal (cathode) en l'absence de champ extérieur. L'expression (9.122) montre que $\ln j \sim \sqrt{V}$ pour de fortes valeurs et $\ln j \sim V$ pour de petites valeurs de la différence de potentiel V entre les électrodes. Il s'ensuit également que l'émission de Schottky dépend fortement de la température.

Si les électrodes sont séparées par une couche semi-conductrice et non diélectrique, l'intensité de champ se détermine non pas par la relation $\mathscr{E} = V/d$ comme dans le diélectrique mais par la largeur l de la région de transition de la charge d'espace. Puisque $l \sim \sqrt{V}$ [v. formule (9.106)], $\mathscr{E} \sim \sqrt{V}$ et $\ln j \sim V^{1/4}$. Les structures de ce type présentent les propriétés de redressement.

Au fur et à mesure que la température et l'épaisseur de la couche diélectrique ou semi-conductrice augmentent, le rôle de l'émission de Schottky devient de plus en plus grand par rapport au passage par effet tunnel des électrons.

3. Dans des couches diélectriques à forte concentration des défauts et donc à faible mobilité des porteurs de charges les courants se déterminent par l'*effet Frenkel*. Ils sont dus à la diminution, sous l'action d'un champ électrique, de l'énergie nécessaire pour faire passer les électrons des niveaux d'impureté dans la bande de conduction. La variation du courant en fonction de la tension appliquée suit une loi exponentielle $I \sim \exp(\beta\sqrt{V})$.

La faible mobilité des porteurs de charges rend difficile la réalisation d'un claquage électrique, ce qui permet d'utiliser les films diélectriques de ce type en tant que couches de haute rigidité diélectrique.

4. Une couche de diélectrique ou de semi-conducteur à forte résistivité ne contient qu'un nombre peu important de porteurs de

charges intrinsèques et de ce fait elle est dans une certaine mesure analogue à l'intervalle de vide séparant deux électrodes métalliques. Si la barrière de potentiel à la limite de séparation métal-diélectrique n'est pas élevée, la conductibilité électrique du diélectrique est due aux porteurs de charges qui y sont injectés par les électrodes métalliques. Les diélectriques et les semi-conducteurs réels comportent un grand nombre de défauts qui produisent dans la bande interdite des niveaux énergétiques de capture des électrons (pièges) avec une concentration de l'ordre de 10^{20} à 10^{26} m^{-3}. Les porteurs de charges injectés dans le semi-conducteur sont captés en partie par les pièges en formant une charge d'espace fixe qui ne participe pas à la conductibilité électrique.

Le courant à travers le diélectrique est limité par le champ dû à la charge d'espace engendrée par les porteurs immobiles ainsi que par le champ produit par la charge d'espace des porteurs participant à la conductibilité. L'injection des porteurs de charges et la limitation du courant par la charge d'espace sont analogues aux phénomènes intervenant dans l'intervalle cathode-anode d'une diode à vide. Ceci explique pourquoi les circuits utilisant la structure métal-diélectrique-métal à injection des porteurs de charge ont reçu le nom d'appareils analogiques monolithiques.

Le calcul de la caractéristique courant-tension dans le cas où le *courant est limité par la charge d'espace* conduit à l'expression

$$j = -\frac{e\mu_n \alpha . N_p V}{2d}\left[\frac{V}{V_s} - 1 + \sqrt{\left(\frac{V}{V_s} - 1\right)^2 + \frac{4\theta V}{V_s}}\right]. \quad (9.123)$$

Ici, $V_s = \frac{ed^2 N_p}{\alpha\beta\varepsilon_r\varepsilon_0}$; d, l'épaisseur de la couche diélectrique; N_p, la concentration des pièges; μ_n, la mobilité des électrons dans le diélectrique; α et β sont des paramètres tels que $1 \leqslant \alpha \leqslant 2$, $1/2 \leqslant \beta \leqslant 1$; θ est un paramètre caractérisant le degré de remplissage des pièges.

Pour $V \ll V_s$, lorsque le courant est limité par la charge d'espace fixée aux pièges, et $V \gg V_s$, lorsque le courant est limité par le champ des porteurs de charges libres, l'expression (9.123) donne une variation quadratique du courant en fonction de la tension appliquée. Pour $V \approx V_s$, la croissance du courant est plus brusque.

Le coefficient de redressement d'une diode analogique à limitation du courant par la charge d'espace dépasse 10^6, de plus, du fait de la grande largeur de la bande interdite une telle diode peut fonctionner aux températures élevées.

Une *injection unilatérale* des porteurs de charge (par une des électrodes) a lieu dans le cas où les hauteurs des barrières de potentiel entre les deux métaux et le diélectrique sont nettement différentes. Dans des structures symétriques, en plus de l'injection unilatérale de porteurs de charges, on observe une injection double (des électrons par la cathode et des trous par l'anode) qui a pour effet de réduire la charge d'espace par les porteurs de signes contraires et d'intensifier les processus de recombinaison entre les électrons et les

trous et donc d'augmenter considérablement le courant. La caractéristique courant-tension des structures à double injection peut comporter des régions à résistance négative dans le cas où la conductibilité électrique est due essentiellement aux processus de recombinaison.

5. Dans des semi-conducteurs fortement dopés, à haute concentration des centres d'impureté, les porteurs de charges peuvent passer directement d'un centre d'impureté à un autre. Une telle *conductibilité « par sauts »* joue un rôle important à basse température lorsque la mobilité des porteurs de charges dans les bandes est faible. La conductibilité dépend fortement de la concentration des impuretés. Si le nom bre de centres d'impureté est relativement petit, les passages entre eux s'effectuent par effet tunnel. Lorsque la concentration des impuretés est si grande que les fonctions d'onde des électrons se recouvrent en grande partie, il y a apparition de la conductibilité métallique par impuretés.

6. Le fonctionnement de certaines structures métal-semi-conducteur est basé sur le passage des *électrons chauds* à travers des couches métalliques minces. Les électrons ayant une énergie supérieure à l'énergie moyenne d'équilibre des électrons dans le métal (électrons chauds) peuvent être injectés à travers la barrière de Schottky ou par effet tunnel, dans une couche métallique mince à partir d'un diélectrique ou d'un semi-conducteur. Comme l'épaisseur de la couche est plus petite que la longueur d'absorption, la masse principale d'électrons chauds passe par la couche sans subir de collisions et sans se mettre en équilibre avec le gaz électronique du métal. Le trajet sur lequel un électron chaud, après avoir cédé l'excès d'énergie, devient un électron en équilibre (longueur d'absorption L) dépend de l'énergie de l'électron : il augmente lorsque cette énergie diminue. Les valeurs de L sont comprises entre 10 et 100 nm. La diffusion des électrons chauds dans la couche métallique se détermine par les processus de collisions avec les électrons et les phonons. La variation exacte de L en fonction du libre parcours moyen des électrons chauds dans les mécanismes électron-phonon $\Lambda_{e\ \mathrm{phon}}$ et électron-électron Λ_{ee} est encore inconnue, mais pour des cas limites on a

$$\left.\begin{aligned} &L=\left(\frac{1}{3}\,\frac{\Lambda_{ee}^2\Lambda_{e\ \mathrm{phon}}}{\Lambda_{ee}+\Lambda_{e\ \mathrm{phon}}}\right)^{1/2}\approx \\ &\approx\sqrt{\frac{1}{3}\Lambda_{ee}\Lambda_{e\ \mathrm{phon}}}\quad \text{pour}\quad \Lambda_{ee}\gg\Lambda_{e\ \mathrm{phon}}, \\ &L=\Lambda_{ee}\quad \text{pour}\quad \Lambda_{ee}<\Lambda_{e\ \mathrm{phon}}. \end{aligned}\right\} \tag{9.124}$$

La densité de courant j_2 à la sortie de la couche est liée à la densité de courant j_1 à son entrée par la relation

$$\alpha = j_2/j_1 = (1 - R)\,e^{-d/L}, \tag{9.125}$$

où R est le coefficient de réflexion des électrons sur la frontière de la couche; d, l'épaisseur de la couche; α, le coefficient de transmission du courant dont la valeur dépend de Λ_{ee} et de $\Lambda_{e\ \mathrm{phon}}$;

$$\alpha = \exp\left(-\frac{d}{\Lambda_{ce}} - \frac{d}{\Lambda_{e\ \mathrm{phon}}}\right). \qquad (9.126)$$

Le passage des électrons chauds à travers une couche métallique peut être utilisé par exemple pour la réalisation de transistors à base métallique.

§ 9.8. Processus électroniques dans les semi-conducteurs amorphes

Ces derniers temps on s'intéresse de plus en plus à la possibilité d'utilisation dans les dispositifs électroniques de composés semi-conducteurs non cristallins. Ceci tient à ce que les *semi-conducteurs amorphes* peuvent servir de base pour la réalisation de dispositifs radicalement nouveaux et présentent certains avantages sur les substances cristallines. Une allure particulière de leur caractéristique courant-tension permet d'envisager l'emploi de semi-conducteurs amorphes dans la technique du calcul électronique.

Structure et diagramme énergétique des semi-conducteurs amorphes. — La structure et les propriétés physiques et chimiques des semi-conducteurs amorphes ont beaucoup de commun avec celles des verres inorganiques. Il existe trois genres principaux de verres inorganiques: verres aux oxydes, verres aux éléments et verres chalcogénures. Les *verres aux oxydes* sont constitués d'oxydes des éléments des groupes III, IV et V du Tableau périodique (SiO_2, GeO_2, B_2O_3, P_2O_5, As_2O_3) ainsi que d'alliages d'oxydes y compris des éléments du groupe VI. Dans les appareils à semi-conducteurs on utilise des verres dans lesquels la conductibilité ionique est supprimée à l'aide d'additifs spéciaux. Les *verres aux éléments* sont constitués d'éléments des groupes V et VI (S, Se, P, Te) ainsi que par un élément (Ge) du groupe IV du Tableau périodique.

Les plus répandus sont les *verres chalcogénures*. Les chalcogènes (S, Se, Te) sont des substances dont la structure électronique périphérique est analogue à celle de l'oxygène et qui peuvent produire avec des métaux des composés analogues aux oxydes: sulfures, séléniures et tellurures, constituant la base des verres chalcogénures. Des systèmes complexes à plusieurs composants dont le chalcogène sont également possibles. Pour obtenir des propriétés désirées, on introduit des additifs, par exemple Ge, I, Au, Ag, Cu. Les semi-conducteurs chalcogénures présentent en règle générale une conductibilité par trous. Leur conductivité électrique est comprise entre 10^{-11} et 10^{-1} S/m suivant la composition et le procédé de fabrication. Le remplacement d'un élément constitutif du verre par son analogue situé plus bas dans le Tableau périodique entraîne généralement une augmentation de la conductibilité. Les verres chalcogénures sont le siège des effets mar-

qués de force thermo-électromotrice, de force photo-électromotrice, ainsi que de photoconductibilité.

Les composés semi-conducteurs amorphes s'obtiennent par pulvérisation sur un support ou par refroidissement des éléments fondus.

L'étude de la structure et des propriétés des semi-conducteurs amorphes permet de conclure que malgré l'absence de l'ordre à grande distance dans l'arrangement des atomes, les principales particularités caractérisant le modèle des bandes d'énergies se conservent. Les propriétés électriques d'une substance, tant amorphe que cristalline, se déterminent par l'ordre à courte distance ainsi que par le caractère des liaisons des atomes. Or, ces deux facteurs sont simi-

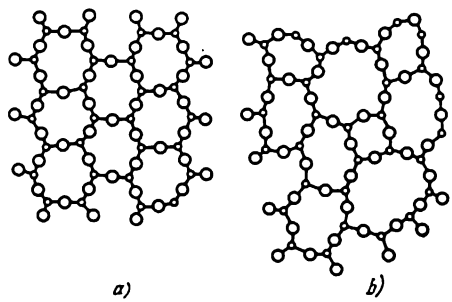


Fig 9 37

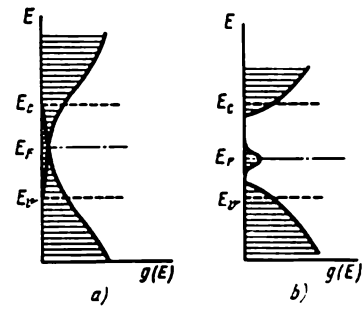


Fig. 9.38

laires dans les semi-conducteurs cristallins et amorphes. La fig. 9.37 montre une structure conventionnelle d'une certaine substance A_2O_3 dans des états cristallin (*a*) et amorphe (*b*).

Le diagramme énergétique d'un semi-conducteur amorphe aux éléments est analogue à celui d'un semi-conducteur cristallin intrinsèque à cette différence près que, du fait de l'absence de l'ordre à grande distance (ce qui peut être considéré comme une perturbation apportée au réseau cristallin), les frontières de la bande de valence et de la bande de conduction ne sont pas précises et la densité d'états permis dans la bande interdite est non nulle. Les « queues » des bandes permises sont allongées vers les bandes interdites et peuvent même se recouvrir (fig. 9.38, *a*). La répartition des niveaux d'énergie dans les « queues » est continue et la densité de niveaux diminue au fur et à mesure que l'on s'éloigne des bords des bandes. Il existe néanmoins des différences dans le caractère de conductibilité électrique assurée par les électrons situés directement dans les bandes permises et par les électrons occupant les niveaux énergétiques des « queues » des bandes.

A l'intérieur des bandes, la densité volumique d'états permis est grande et l'intervalle moyen qui les sépare est de l'ordre de 1 nm, si bien que la probabilité de passage, par effet tunnel, de l'électron d'un état à un autre est élevée et les électrons se déplacent librement

sous l'action d'un champ extérieur de même que des porteurs de charge libres dans un cristal. La densité d'états des « queues » des bandes est de plusieurs ordres de grandeur plus faible et la distance qui les sépare est de quelques dizaines de nanomètres, de sorte que les électrons sont localisés dans l'espace et leur mobilité est insignifiante.

Les « queues » des bandes des semi-conducteurs chalcogénures se recouvrent et les électrons de la bande de valence passent aux niveaux plus bas de la bande de conduction. Il en résulte l'apparition des charges localisées tant positives que négatives. Un semi-conducteur dont les « queues » des bandes ne sont pas symétriques peut présenter une conductibilité par trous.

Pour les calculs, en plus du diagramme énergétique que nous venons de décrire, on se sert du diagramme représenté sur la fig. 9.38, *b* qui suppose l'existence dans la région du niveau de Fermi d'une bande étroite ($< 0{,}1$ eV) dont la densité d'états permis est si élevée que le niveau de Fermi se trouve attaché à cette région dans un large intervalle de température.

On peut distinguer trois mécanismes différents de conduction électrique dans les semi-conducteurs amorphes:

1) la conductibilité par électrons ou par trous dans les bandes décrite par une loi exponentielle. Dans le cas de la conductibilité par trous

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_F - E_v}{kT}\right), \tag{9.127}$$

où $\sigma_0 = 4 \cdot 10^4$ S/m.

Avec ce type de conductibilité électrique la valeur de σ est indépendante de la fréquence jusqu'à 10^8 Hz.

2) la conductibilité due aux sauts par effet tunnel des porteurs de charges entre des niveaux localisés dans la bande interdite au voisinage de la bande de conduction ou de la bande de valence. Dans le cas de la conductibilité par trous

$$\sigma = \sigma_1 \exp\left(\frac{E_F - E_v + \Delta E_1}{kT}\right). \tag{9.128}$$

Ici, ΔE_1 est l'énergie d'activation des sauts et $\sigma_1 \approx (10^{-2}$ à $10^{-4})\ \sigma_0$;

3) les sauts des porteurs de charges entre des états au voisinage du niveau de Fermi. Pour ce processus qui est analogue à la conductibilité par des impuretés dans des semi-conducteurs fortement dopés, on a

$$\sigma = \sigma_2 \exp(-\Delta E_2/kT), \tag{9.129}$$

où ΔE_2 est l'énergie d'activation des sauts et $\sigma_2 \lesssim \sigma_1$.

A basse température, les sauts des porteurs de charges peuvent s'effectuer non seulement entre des états localisés voisins mais également entre des états plus éloignés l'un de l'autre mais ayant des énergies voisines. Dans ces conditions, la conductivité varie en fonc-

tion de la température suivant la loi

$$\ln \sigma = A - BT^{-1/4}, \tag{9.130}$$

où A et B sont des constantes.

A des fréquences $\nu > 10^6$ Hz la conductivité due aux sauts des porteurs de charges est proportionnelle à $\nu^{0,8}$. La dépendance $\ln \sigma (1/T)$ obtenue expérimentalement se traduit par une droite, mais il existe des substances pour lesquelles cette droite présente, à des températures déterminées, des cassures qui témoignent des passages d'un mécanisme de conduction à un autre. Les résultats expérimentaux permettent également de conclure que la conductibilité prédominante est celle par sauts des porteurs de charges entre les états localisés dans la bande interdite.

Dans des champs électriques forts on observe une brusque augmentation de la conductivité en fonction de $\mathcal{E}$, décrite par une loi exponentielle

$$\sigma \sim \exp (\mathcal{E}/\mathcal{E}_0), \tag{9.131}$$

où $\mathcal{E}_0 = A + BT$ pour $T > 300$ K (A et B étant des constantes).

Propriétés des semi-conducteurs amorphes. — Les propriétés des semi-conducteurs amorphes présentent de grandes analogies avec celles des semi-conducteurs cristallins. C'est tout d'abord la variation suivant une loi exponentielle de la conductivité en fonction de la température. En même temps, les semi-conducteurs amorphes se caractérisent par une faible mobilité des porteurs de charges (inférieure à 10^{-5} m²/V·s) par suite de l'absence d'ordre à grande distance et donc par une résistivité plus élevée ainsi que par une faible variation de la conductivité en fonction de la concentration en impuretés, une haute tenue aux rayonnements, une grande transparence dans une large gamme de fréquences, y compris dans le visible et l'infrarouge.

La haute stabilité aux radiations s'explique par le fait que les électrons des niveaux donneurs dus aux défauts de structure apparus lors de l'irradiation ne sont pas excités dans la bande de conduction mais passent aux niveaux libres des « queues » des bandes. Ceci ne conduit qu'à un léger déplacement du niveau de Fermi et n'influe presque pas sur la valeur de la conductivité.

La densité d'états localisés étant très élevée (jusqu'à 10^{25} m^{-3}), l'épaisseur de la barrière de Schottky dans les contacts entre les verres chalcogénures et les métaux est si faible que dans certains composés l'effet de redressement ne se manifeste pas.

La caractéristique courant-tension des semi-conducteurs amorphes dans des champs faibles est linéaire, sa non-linéarité n'apparaît que pour $\mathcal{E} > 4 \cdot 10^4$ V/m. Lorsque l'intensité de champ excède 10^7 V/m, la résistivité du semi-conducteur diminue brusquement et tout se passe comme s'il était mis dans un nouvel état caractérisé par une conductivité nettement différente. Les types de caractéristiques courant-tension des éléments de commutation utilisant un semi-conducteur

amorphe sont représentés sur les fig. 9.39, *a* à *d*. Lorsque la tension atteint la valeur V_c correspondant au point A, la résistance du semi-conducteur diminue et le point de fonctionnement passe sur la partie à faible résistivité de la caractéristique. La tension V_c augmente

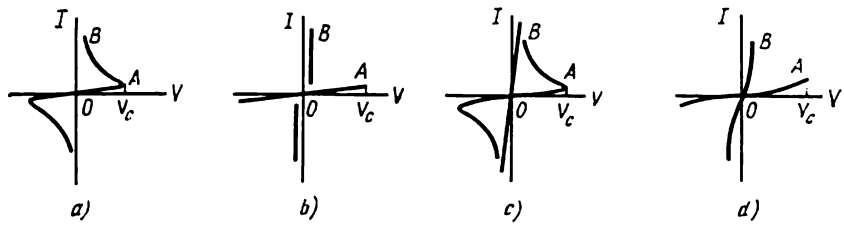


Fig. 9.39

lorsque l'épaisseur de l'échantillon augmente et lorsque la température et la durée d'application de la tension diminuent. Les plus intéressants sont les dispositifs dont les caractéristiques correspondent aux fig. 9.39, *c* et *d*. Lorsqu'ils sont remis sous tension, ils fonctionnent en régime (à faible ou à forte résistivité) auquel ils fonctionnaient auparavant, c'est-à-dire que de tels dispositifs présentent l'effet de mémoire de l'état formé précédemment.

Le temps de commutation à l'état faible résistivité est pour la plupart des verres chalcogénures de l'ordre de $5 \cdot 10^{-9}$ s. Le temps de rétablissement de l'état forte résistivité après la suppression de la tension temps, qui détermine la fréquence limite de commutation, augmente avec le temps durant lequel était appliquée la tension correspondant à l'état basse résistivité.

Physique du mécanisme de commutation. — La complexité des phénomènes intervenant dans les semi-conducteurs amorphes ne permet pas encore de donner une explication rigoureuse du mécanisme de commutation.

Un des mécanismes probables de commutation est un claquage thermique réversible du semi-conducteur sans destruction de sa structure. Le calcul du temps qui s'écoule entre l'instant d'application de la tension et le début du claquage donne un résultat qui s'accorde assez bien avec l'expérience. La tension V_c pour laquelle le semi-conducteur amorphe passe à l'état de basse résistance (tension de commutation) est liée à la résistivité, à la température et à la largeur de l'échantillon par la relation $V_c \sim \rho^{1/3} T^{2/3} L^{2/3}$. Au fur et à mesure que le claquage se développe, le rayon de la région parcourue par un courant diminue et finalement la conductibilité électrique s'assure à travers un canal étroit. Le mécanisme de claquage thermique explique de façon satisfaisante les résultats expérimentaux obtenus sur des échantillons d'épaisseur non supérieure à 8 μm.

Pour une haute résistance et une basse température, le rôle prédominant revient à ce qu'il paraît à un autre mécanisme de commutation lié à l'accumulation d'une charge d'espace par suite d'une double injection des porteurs de charges à partir des électrodes mé-

talliques. Les porteurs de charges injectés sont captés par des états localisés et s'accumulent près de la cathode (électrons) et de l'anode (trous). Lorsque la tension appliquée augmente, les régions de la charge d'espace s'étendent l'une vers l'autre pour se recouvrir lorsque $V \approx V_c$, ce qui entraîne une brusque croissance de conductibilité électrique.

On peut supposer que le semi-conducteur passe à l'état conducteur lorsque tous les pièges des électrons et des trous sont remplis avec des porteurs de charges excités par le champ électrique appliqué, ce qui conduit à une brusque croissance de la durée de vie des porteurs. Les porteurs de charges peuvent maintenant traverser, pendant le temps égal à leur durée de vie, toute la couche de semi-conducteur d'où une brusque croissance du courant.

D'autres mécanismes de commutation sont également envisagés. Il existe des modèles théoriques basés sur l'ionisation par choc dans des champs forts, sur le passage de petites régions du semi-conducteur à l'état cristallin, sur la formation d'une chaîne de jonctions *p-n* sur la frontière des hétérogénéités microscopiques, sur le passage des porteurs de charges à des niveaux à conductibilité « par sauts », etc.

L'état mémoire des semi-conducteurs amorphes est dû vraisemblablement à des modifications de la structure dans la région du canal de courant, modifications liées à une élévation de la température et à la présence de champs électriques, qui mènent à un plus grand ordre dans l'arrangement des atomes.

De sérieux avantages des commutateurs à semi-conducteurs amorphes sont une valeur élevée du rapport des conductances à l'état conducteur et à l'état bloqué (de l'ordre de 10^6), une grande rapidité de commutation (de l'ordre de 10^{-9} s) et une longue durée de vie (jusqu'à 10^{14} commutations).

Ces propriétés des semi-conducteurs amorphes permettent de les utiliser dans les circuits logiques et de comptage ainsi que dans les dispositifs d'amplification et de commutation. Les semi-conducteurs amorphes trouvent de nombreuses applications en optique infrarouge. On peut envisager la réalisation d'hétérojonction semi-conducteur amorphe-semi-conducteur cristallin et d'appareils à base de telles jonctions.

Le perfectionnement de la technologie de fabrication des semi-conducteurs amorphes permet d'obtenir une fiabilité satisfaisante des appareils et une bonne reproductibilité de leurs paramètres.

§ 9.9. Processus optiques et photoélectriques dans les semi-conducteurs

Parmi les phénomènes importants étudiés par la physique des semi-conducteurs figurent les processus d'interaction des semi-conducteurs avec un rayonnement électromagnétique. Dans la catégorie de tels phénomènes il convient de ranger la formation d'un état hors

d'équilibre du gaz électronique sous l'action de l'énergie d'un rayonnement extérieur et comme conséquence une variation des propriétés électriques du semi-conducteur ainsi que l'émission d'un rayonnement dont la source est constituée par l'état excité du cristal.

Bornons-nous à examiner les questions les plus importantes pour le fonctionnement des appareils électroniques à semi-conducteurs.

Absorption optique.— Lorsqu'un flux lumineux parcourt une distance x dans un corps, son intensité décroît exponentiellement suivant la loi de Bouguer-Lambert :

$$J(x) = J(0)\, e^{-\alpha x}. \qquad (9.132)$$

Sur la longueur $1/\alpha$ l'intensité tombe à $1/e$ de sa valeur initiale. Le coefficient α qui exprime la probabilité d'absorption d'un photon sur une unité de longueur s'appelle *coefficient d'absorption*. Le spectre d'absorption optique d'un semi-conducteur (variation de α en fonc-

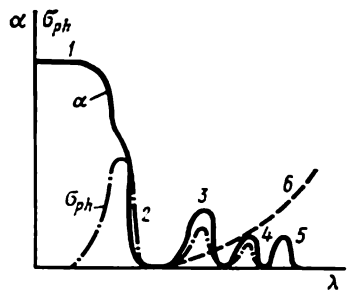


Fig. 9.40

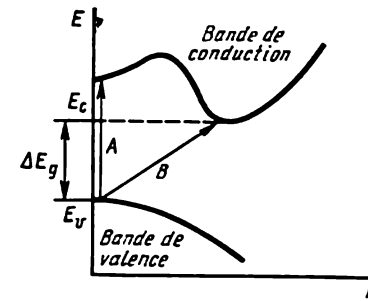


Fig. 9.41

tion de la fréquence ν ou de la longueur d'onde λ de la lumière) se détermine par la nature et la concentration des centres d'absorption. Les centres d'absorption peuvent être constitués par les électrons libres et liés du corps ainsi que par le réseau cristallin. On peut distinguer plusieurs types d'absorption optique. La fig. 9.40 représente schématiquement le spectre d'absorption d'un semi-conducteur et montre les principales bandes d'absorption (à des échelles arbitraires).

1. L'*absorption propre* (principale ou fondamentale) de la lumière (région *1* de la fig. 9.40) est liée au passage des électrons de la bande de valence dans la bande de conduction grâce à l'énergie des quanta de rayonnement. Pour la réalisation de ce passage, l'énergie du quantum doit être plus grande que la largeur de la bande interdite : $h\nu \geqslant \Delta E_g$. A des fréquences inférieures à la fréquence limite $\nu_{lim} = \Delta E_g/h$ le coefficient d'absorption α accuse une brusque décroissance. Au contraire, à des fréquences $\nu > \Delta E_g/h$, l'absorption propre devient prépondérante et le coefficient α prend une valeur nettement plus grande que pour les autres types d'absorption (jusqu'à 10^8 m^{-1}). Dans le cas de fortes énergies du quantum $h\nu \gg \Delta E_g$, il se produit en plus de l'absorption propre encore une absorption liée

à l'excitation des oscillations collectives (oscillations de plasma) des électrons de valence ainsi qu'au passage des électrons dans la bande de conduction depuis des bandes situées en dessous de la bande de valence.

On distingue des *transitions directes* et *indirectes* d'un électron de la bande de valence dans la bande de conduction (fig. 9.41). Lors de la transition directe ou verticale A, si elle est permise par les règles de sélection, l'impulsion de l'électron reste inchangée. Ceci s'ensuit de la loi de conservation de l'impulsion compte tenu du fait que l'impulsion du photon est négligeable par rapport à celle de l'électron. Les transitions indirectes s'effectuent dans des semi-conducteurs présentant le minimum absolu dans la bande de conduction et un maximum dans la bande de valence situés aux différents points de la zone de Brillouin. Dans la transition indirecte B, la variation de l'impulsion de l'électron contrevient à la loi de conservation, ce qui signifie qu'une telle transition exige la participation du réseau, c'est-à-dire l'absorption ou l'émission d'un phonon. L'énergie minimale du quantum de lumière nécessaire pour assurer une transition indirecte d'un électron est

$$h\nu = \Delta E_g \pm \varepsilon_{\text{phon}}, \tag{9.133}$$

où $\varepsilon_{\text{phon}}$ est l'énergie d'un phonon. Le signe « — » correspond à l'absorption, et le signe « + » à l'émission d'un phonon.

Comme il est facile de le constater sur la fig. 9.41, l'énergie dépensée pour une transition indirecte est plus faible que celle pour une transition directe.

La probabilité de transitions indirectes est faible, car leur réalisation exige qu'en un seul point se rencontrent, non pas deux, comme dans la transition directe, mais trois particules (un photon, un électron et un phonon). C'est pourquoi le coefficient d'absorption lié aux transitions indirectes est relativement peu élevé et ne dépasse pas 10^5 m^{-1} (région *2* de la fig. 9.40).

La fréquence ν_{lim} appelée *bord d'absorption propre* se situe dans le visible ou dans l'infrarouge selon la largeur de la bande interdite et dépend du milieu environnant. Lorsque la température augmente ou la pression diminue (pour de faibles pressions), la largeur de la bande interdite dans la plupart des semi-conducteurs décroît suivant une loi linéaire et le bord d'absorption propre se déplace vers les fréquences moins élevées. La valeur de ν_{lim} varie assez fortement avec le degré de dopage. Dans des semi-conducteurs dégénérés, l'augmentation de la concentration des impuretés conduit au remplissage des niveaux inférieurs de la bande de conduction, de sorte que l'énergie nécessaire pour l'excitation des électrons de valence dans les niveaux libres devient supérieure à ΔE_g. Par suite le bord ν_{lim} se déplace vers la partie ondes courtes du spectre. La position du bord d'absorption propre dépend également des champs extérieurs: dans un champ électrique la valeur de ν_{lim} diminue, dans un champ magnétique augmente.

2. L'*absorption due aux impuretés* a pour origine les passages des électrons des niveaux donneurs dans la bande de conduction ou de la bande de valence aux niveaux accepteurs. Les niveaux d'impuretés se situent en règle générale au voisinage de la bande de conduction ou de la bande de valence si bien que l'ionisation des impuretés n'exige de dépenser qu'une faible énergie $h\nu = E_{\text{extr}}$, de ce fait, la région de l'absorption due aux impuretés est déplacée vers la partie infrarouge du spectre (région *3* de la fig. 9.40).

Le coefficient d'absorption due aux impuretés est de plusieurs ordres de grandeur en dessous du coefficient d'absorption propre, car la densité d'états d'impuretés est très inférieure à celle d'états dans les bandes. La valeur de α dépend du degré de dopage et de la température du semi-conducteur. Lorsque la température augmente et la probabilité d'ionisation thermique des atomes d'impureté devient donc plus grande, le rôle de l'absorption due aux impuretés diminue. Le spectre d'absorption comporte également certaines bandes liées à l'excitation des atomes d'impuretés (région *4* de la fig. 9.40). Enfin, l'ionisation des niveaux de surface dans le cristal peut elle aussi faire apparaître des bandes d'absorption.

3. Lors de l'*absorption excitonique* l'énergie des quanta est dépensée pour la formation d'excitons. Etant électriquement neutres, ces derniers n'augmentent pas le nombre de porteurs de charges libres et ne font pas croître la conductibilité du cristal. Ils ont néanmoins une influence indirecte sur la conductibilité, car au bout d'un certain temps après sa formation un exciton peut entrer en collision avec un défaut du réseau ou avec un phonon pour se dissocier en produisant des porteurs de charges libres ou se recombiner.

L'énergie de formation de charges liées (d'excitons) étant plus faible que l'énergie de passage d'un électron de la bande de valence dans la bande de conduction, l'absorption excitonique se caractérise par des pics étroits situés près du bord d'absorption propre (dans la région *2* de la fig. 9.40). Les oscillations des atomes et les défauts du réseau provoquent un élargissement des pics excitoniques qui peuvent se recouvrir de façon notable avec la région d'absorption propre.

4. L'énergie de rayonnement peut être absorbée par des *porteurs de charges libres* dans la bande de conduction et dans la bande de valence. Dans ce cas il se produit le passage des électrons d'un niveau d'énergie à un autre dans les limites de la bande donnée. Les bandes d'énergies étant quasi continues, le spectre d'absorption par porteurs de charges libres est continu et s'étend dans la région ondes longues correspondant aux valeurs minimales des énergies des quanta. Le coefficient d'absorption est peu élevé du fait de la faible concentration des porteurs de charges libres dans le semi-conducteur, sa valeur croît avec la longueur d'onde suivant une loi quadratique (région *6* de la fig. 9.40). Dans des semi-conducteurs présentant une structure complexe des bandes permises peuvent s'observer des bandes d'absorption étroites dues aux passages des électrons entre différentes régions de la bande.

5. Une partie de l'énergie de rayonnement peut être dépensée pour l'augmentation de l'*énergie vibrationnelle du réseau*. Il en résulte l'apparition de bandes d'absorption étroites dans l'infrarouge (région 5 de la fig. 9.40). C'est ainsi par exemple que dans les cristaux ioniques on observe une forte absorption dans l'infrarouge lointain.

Luminescence.— Lorsqu'un semi-conducteur est soumis à une action extérieure, son gaz électronique passe à un état excité hors d'équilibre. Comme les électrons ne peuvent pas rester longtemps dans un état excité, il se produit dès que le semi-conducteur est soumis à l'action extérieure le passage d'une partie des électrons à l'état non excité qui peut s'accompagner dans certains cas d'émission d'un rayonnement électromagnétique. Le phénomène le plus intéressant est celui de *luminescence*, c'est-à-dire l'émission hors d'équilibre d'un rayonnement électromagnétique dont l'intensité est supérieure, pour certaines longueurs d'onde définies, à celle du rayonnement thermique à la même température, et qui possède la propriété de *persistance* ou *rémanence* (émission lumineuse qui persiste après que la cause de l'excitation a cessé d'agir) pendant une durée supérieure à la période des oscillations lumineuses. La persistance distingue la luminescence d'avec autres types d'émission lumineuse, par exemple de la diffusion de la lumière, du rayonnement de Vavilov-Cerenkov, du rayonnement de bremsstrahlung, etc. Suivant la physique des phénomènes qui provoquent la luminescence, on distingue des processus suivants: spontanés, stimulés, de recombinaison, de résonance.

Suivant le type d'excitation extérieure on distingue plusieurs espèces ou sortes de luminescence citées au Tableau 9.1.

Tableau 9.1

Espèce de luminescence	Type d'excitation extérieure
Photoluminescence	Rayonnement dans le visible ou l'ultraviolet
Cathodoluminescence	Flux d'électrons d'énergies de 10^2 à 10^5 eV
Electroluminescence	Champ électrique extérieur
Radioluminescence	Particules rapides (produits de désintégration radio-active et de la radiation cosmique) et rayons gamma
Luminescence X	Rayons X
Triboluminescence	Action mécanique sur le cristal
Chimiluminescence	Réactions chimiques exothermiques
Bioluminescence	Processus chimiques dans les organismes vivants
Sonoluminescence	Action de l'ultrason sur les solutions de certaines substances
Candoluminescence	Flamme d'un chalumeau à gaz
Thermoluminescence	Variation de la température du cristal

Suivant la durée de la persistance τ on distingue la *fluorescence* ($\tau \approx 10^{-8}$ à 10^{-9} s) et la *phosphorescence* ($\tau > 10^{-7}$ s). La durée de la persistance se détermine par le caractère de la structure des bandes du semi-conducteur et en premier lieu par la présence de pièges à électrons et dépend en outre de la température du cristal.

Au point de vue de la technique électronique ce sont la photoluminescence, l'électroluminescence et la cathodoluminescence qui présentent le plus grand intérêt.

Photoluminescence. — Pour caractériser la photoluminescence on utilise les notions de rendement énergétique et de rendement quantique. Le *rendement énergétique* η de la photoluminescence est le rapport de l'énergie rayonnée par la substance luminescente (jusqu'à la cessation complète de l'émission lumineuse) à l'énergie totale de l'excitation extérieure absorbée par le cristal. Si l'excitation a duré de 0 à t_{exc}, le rendement énergétique s'exprime par

$$\eta = \frac{\int_0^\infty dt \int_0^\infty W_l(\nu, t)\, d\nu}{\int_0^{t_{exc}} dt \int_0^\infty W_{inc}(\nu, t)\, d\nu}, \qquad (9.134)$$

où W_l et W_{inc} sont les puissances du rayonnement par luminescence et du rayonnement incident respectivement.

Le *rendement quantique* γ de la photoluminescence est le rapport du nombre de quanta N_l émis par luminescence au nombre N_{abs} de quanta absorbés. Si le rayonnement incident est monochromatique, le rendement quantique a pour expression

$$\eta = \frac{N_l h \langle \nu_l \rangle}{N_{abs} h \nu_{abs}} = \frac{N_l}{N_{abs}} \frac{\lambda_{abs}}{\langle \lambda_l \rangle} = \gamma \frac{\lambda_{abs}}{\langle \lambda_l \rangle}. \qquad (9.135)$$

Ici, ν_{abs} et λ_{abs} sont la fréquence et la longueur d'onde du rayonnement absorbé ; $\langle \nu_l \rangle$ et $\langle \lambda_l \rangle$ les valeurs moyennes de la fréquence et de la longueur d'onde de la lumière émise par luminescence.

Le maximum du spectre de luminescence se trouve déplacé vers les ondes plus longues par rapport au maximum du spectre d'absorption (*loi de Stokes*) (fig. 9.42). Ceci tient à ce qu'une partie de l'énergie du quantum absorbé est dépensée pour l'augmentation de l'énergie vibrationnelle de la molécule qui passe à l'état d'équilibre avec les autres molécules pendant un temps ($\sim 10^{-11}$ s) inférieur au temps d'une transition électronique radiative. Ainsi l'énergie du quantum émis par luminescence et donc sa fréquence sont plus faibles que celles du rayonnement incident. L'existence d'une *région anti-Stokes* (hachurée sur la figure), dans laquelle la longueur d'onde émise par

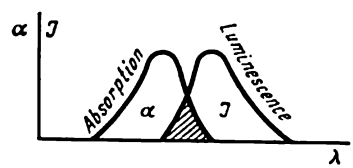


Fig. 9.42

luminescence est inférieure à celle du rayonnement d'excitation, s'explique par le fait qu'une partie des quanta primaires interagissent avec des atomes déjà excités du cristal si bien que l'énergie des quanta secondaires (de luminescence) peut dépasser l'énergie des quanta primaires. Lorsque la température augmente et donc l'excitation thermique des atomes devient plus intense, la lumière anti-Stokes est plus marquée (pour plus de détails, v. chap. 6).

Dans un certain intervalle de longueurs d'onde le rendement énergétique de la luminescence est proportionnel à la longueur d'onde du rayonnement extérieur et puis, lorsque l'énergie du quantum devient insuffisante pour l'excitation de la luminescence, la valeur de η décroît brusquement jusqu'à zéro (*loi de Vavilov*).

En électronique, on utilise comme substances luminescentes des *phosphores cristallins*, composés inorganiques constitués par une base

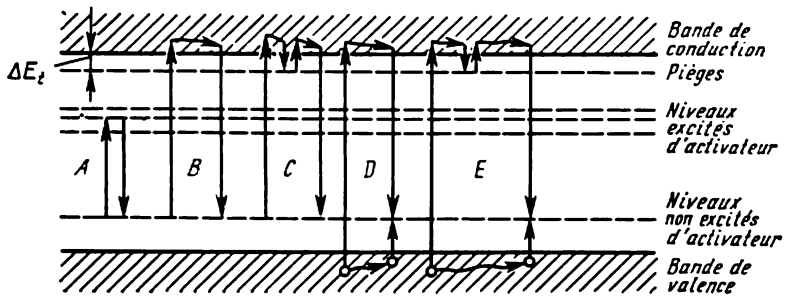


Fig. 9.43

(semi-conducteur à bande interdite suffisamment large), un activateur (principalement des atomes de métaux lourds) et des fondants (les sels facilement fusibles NaCl, KCl, $NaNO_3$ et autres destinés à favoriser la formation des cristaux et à améliorer les conditions d'introduction des atomes d'activateur).

Dans le diagramme énergétique d'un phosphore cristallin (fig. 9.43) les activateurs font apparaître une combinaison discrète de niveaux d'énergie permis localisés. Les niveaux situés près de bande de valence correspondent à l'état normal, non excité, de l'activateur. Les niveaux des états excités se situent plus près de la bande de conduction. Les niveaux localisés des pièges à électrons (niveaux de capture) produits par les défauts du réseau cristallin se situent encore plus haut, immédiatement près du bas de la bande de conduction. Le diagramme énergétique des substances luminescentes réelles est assez compliqué et permet de nombreux types de transitions électroniques. La fig. 9.43 illustre quelques types de transitions possibles des électrons entre les niveaux d'énergie au cours de l'absorption d'un rayonnement extérieur et du passage de l'état excité à l'état non excité avec émission de lumière:

A, l'excitation d'un atome d'activateur suivie de recombinaison et de retour de l'électron au niveau énergétique inférieur;

B, l'excitation d'un électron dans la bande de conduction suivie de recombinaison avec un autre centre d'impureté (ion d'activateur);

C, l'excitation d'un électron dans la bande de conduction et sa capture par un piège. Par suite de l'excitation thermique l'électron peut quitter le piège et revenir dans la bande de conduction pour se recombiner ensuite avec un ion d'activateur;

D, le passage de l'électron de la bande de valence dans la bande de conduction sous l'effet d'un quantum de haute énergie de rayonnement extérieur. Devenus libres, l'électron de conduction et le trou dans la bande de valence se déplacent dans le cristal jusqu'à l'instant où ils se recombinent dans la région du centre d'impureté (l'électron d'activateur se recombine avec le trou en passant dans la bande de valence, alors que l'ion positif d'activateur qui en résulte peut se recombiner avec un électron de conduction);

E, le même processus peut être retardé si l'électron de conduction est capté par un piège.

L'état excité des porteurs de charges peut être produit non seulement par une action directe des quanta de rayonnement. L'énergie peut être absorbée dans tout le réseau avec formation d'excitons qui transportent cette énergie, en se déplaçant dans le cristal, aux atomes d'activateur et favorisent ainsi la production de la luminescence. En même temps, la recombinaison des excitons peut produire elle aussi une émission de rayonnement.

La présence de pièges (*centres de capture*) et leur libération progressive (émission) par suite de l'excitation thermique assurent une longue persistance de la lumière émise par les phosphores cristallins. Les pièges fixent les électrons pendant un temps d'autant plus prolongé que la position des pièges par rapport à la bande de conduction est plus profonde. Si la profondeur d'un piège est ΔE_p, le temps pendant lequel il retient un électron est $t \sim e^{\Delta E_p/kT}$.

L'intensité de la lumière émise par un semi-conducteur fortement excité à grande concentration des électrons excités décroît avec le temps suivant une loi $J = J_0 (1 + \beta t)^{-2}$, β étant une constante dont la valeur dépend du degré d'excitation initiale. Si la concentration des porteurs de charges excités est beaucoup plus faible que celle d'équilibre, l'intensité lumineuse décroît suivant une loi exponentielle $J = J_0 e^{-t/\tau}$, τ étant la durée moyenne de l'état excité. La vitesse de décroissance dépend également de la température (augmentation de la vitesse de désexcitation radiative des pièges et libération des pièges plus profonds), du champ extérieur, de l'irradiation infrarouge et d'autres facteurs.

En plus de la désexcitation des pièges, l'élévation de la température provoque une *extinction thermique de la luminescence*, c'est-à-dire augmente la probabilité de passages non radiatifs de l'énergie de l'état excité en énergie thermique. Les électrons de la bande de valence passent aux niveaux excités des activateurs qui ne peuvent

plus devenir des centres de recombinaison. Quant aux trous, ils se localisent aux *centres d'extinction* près desquels la recombinaison avec l'électron est non radiative. L'intensité de luminance décroît lorsque la température s'élève suivant une loi

$$\frac{J(T)}{J(T=0)} = \left[1 + C \exp\left(-\frac{E_{\text{ext}}}{kT}\right)\right]^{-1}. \qquad (9.136)$$

Ici, C est une constante qui caractérise le degré d'excitation du semiconducteur ; E_{ext} l'énergie d'activation de l'extinction (sa valeur, différente pour divers types de transitions non radiatives, dépend de la position des niveaux d'impureté).

Electroluminescence. — L'émission électroluminescente se produit sous l'action d'un champ électrique extérieur qui porte au-dessus de la valeur d'équilibre la concentration des porteurs de charges libres. En se recombinant ensuite, ces derniers émettent des quanta de lumière ou des phonons. En examinant le mécanisme d'excitation de l'électroluminescence, il convient de distinguer deux types différents de répartition du champ électrique d'excitation. Lorsque le champ extérieur est réparti uniformément le long du cristal (y compris dans le cas où la jonction *p-n* est branchée en sens direct), l'intensité de la lumière émise est proportionnelle à I ou à I^2, où I est le courant circulant dans le cristal. Si le champ est concentré dans une petite portion du cristal (par exemple, si la jonction *p-n* est polarisée en sens inverse), l'intensité de la lumière émise est proportionnelle à $V^n \exp(bV^{-m})$, V étant la tension ; n, m et b, des constantes ($n = 0{,}1$ ou 2, $m = 0{,}5$ ou 1). Dans ce cas, l'électroluminescence est généralement provoquée par une tension alternative.

Dans des champs d'intensité inférieure à 10^8 V/m, l'excitation des électrons des niveaux d'impureté et de la bande de valence vers la bande de conduction est assurée par les processus d'ionisation par choc. Dans des champs d'intensité supérieure à 10^8 V/m (films minces, semi-conducteurs à forte résistivité) s'y ajoutent la traversée par effet tunnel de la bande interdite et l'ionisation par champ des atomes d'impureté. L'ionisation par choc est stimulée par injection des porteurs de charges par les contacts métalliques. La recombinaison des porteurs de charges qui suit provoque l'émission de la lumière par la substance luminescente. La région de luminance se situe généralement près des contacts métal-semi-conducteur ou semi-conducteur-semi-conducteur puisque c'est là que l'intensité du champ est la plus élevée. Pour que les porteurs de charges ne soient pas éloignés par le champ de l'endroit d'ionisation et la probabilité de recombinaison ne diminue pas, il est nécessaire de couper périodiquement la tension ou de renverser sa polarité (fonctionnement en impulsions ou sous une tension alternative).

C'est l'électroluminescence provoquée par la recombinaison des porteurs de charges de signes opposés dans une jonction *p-n* polarisée en sens direct qui présente un intérêt particulier. Les porteurs majoritaires étant de signes contraires de part et d'autre de la jonc-

tion, la nécessité de l'ionisation des atomes par un champ intense se trouve supprimée. Les porteurs de charges sont accélérés les uns à la rencontre des autres et deviennent minoritaires après injection dans la région de la conductibilité de type opposé pour se recombiner de façon intense par suite des transitions interbandes. Dans des semi-conducteurs de type de GaAs, GaP, InAs, InSb, SiC, ZnS, l'énergie libérée lors de la recombinaison n'est pas convertie en énergie thermique mais émise par luminescence. La concentration des porteurs de charges injectés et donc l'intensité de la lumière émise diminuent à mesure que l'on s'éloigne de la frontière de la jonction.

Les diodes à injection (*diodes électroluminescentes*) sont réalisées à base de semi-conducteurs de type $A^{III}B^{V}$, $A^{II}B^{VI}$ ainsi qu'à base de SiC et de composés ternaires du type GaAsP, InAsP, PbSnSe, PbSnTe et autres. Le spectre de luminescence des diodes couvre tout le domaine du visible, à partir du violet jusqu'à l'infrarouge proche. Pour obtenir un rendement quantique suffisamment élevé il faut faire passer par la jonction des courants de densité importante (10 à 100 A/cm^2), sinon c'est la recombinaison non radiative qui sera prédominante.

La réalisation des diodes émettrices de lumière à base des hétérojonctions, où il est facile d'assurer, sans un fort dopage, une injection hautement efficace de porteurs de charges de la région à bande large dans la région à bande étroite, est riche en promesses. Le fait qu'un semi-conducteur à bande large est transparent au rayonnement de recombinaison produit dans la région à bande étroite permet de simplifier considérablement la construction de la diode électroluminescente. Dans les jonctions à largeur variable de la bande interdite il est possible d'accorder continûment la longueur d'onde de rayonnement émis.

Les diodes électroluminescentes présentent les avantages: très grande rapidité de fonctionnement, faible consommation d'énergie, rendement élevé, encombrement très réduit, haute fiabilité.

Applications de la luminescence. Substances luminescentes. — Le phénomène de luminescence est largement utilisé pour la réalisation de divers types d'appareils et dispositifs électroniques. Il suffit d'énumérer seulement certains domaines d'emploi : lampes fluorescentes, sources lumineuses électroluminescentes, dispositifs de signalisation électroluminescents, colorants luminescents, détection de rayonnements invisibles (ultraviolet, infrarouge, X, nucléaire), écrans luminescents des appareils à rayons cathodiques, analyse luminescente dans les diverses branches de la science.

Comme substances luminescentes on utilise avant tout des semiconducteurs à base de sulfures ZnS, CdS, CaS, SrS, MgS, BaS, d'oxydes CaO, SrO, MgO, BaO, ZnO, de tungstates $CaWO_4$, $CdWO_4$, $MgWO_4$, ainsi que SiC, GaP, GaAs, ZnSe, $Zn_xCd_{1-x}S$, ZnS_xSe_{1-x} avec introduction d'activateurs Cu, Mn, Cl, Sn, Al, Ag, Bi, Ni, Co, Cd, Pb qui déterminent le spectre et la persistance de la lumière émise par luminescence.

Emission stimulée. — En l'absence de champ électromagnétique extérieur, les passages des atomes d'un état excité à l'état fondamental ont un caractère aléatoire, spontané, et ne sont pas corrélés dans le temps. L'émission spontanée est donc une émission incohérente.

Un champ électromagnétique extérieur de fréquence $\nu = (E_m - E_n)/h$, où E_n et E_m sont les énergies des états fondamental et excité de l'atome, peut augmenter la probabilité d'émission de quanta. Dans ces conditions, les transitions électroniques ont un caractère forcé et l'émission est dite *stimulée* (ou induite). L'augmentation de la probabilité d'émission dans un champ extérieur tient à ce que les quanta de lumière (photons) sont des bosons et s'élancent dans la région d'états quantiques occupés. A la différence de l'émission spontanée, l'émission stimulée est cohérente et ses fréquence, phase, polarisation et direction sont les mêmes que celles du champ électromagnétique qui l'induit.

Un système à inversion de population est à même d'amplifier les oscillations électromagnétiques par suite des transitions stimulées. En effet, dans le cas de l'inversion de population le nombre de quanta émis lors des transitions stimulées est plus grand que le nombre de quanta absorbés.

Le milieu actif des oscillateurs quantiques et des amplificateurs quantiques (lasers et masers) peut être constitué non seulement par des mélanges de gaz ou de vapeurs de différentes substances (v. chap. 5 et 6) mais également par des diélectriques solides et les semi-conducteurs. Pour réaliser une inversion de population entre deux niveaux énergétiques, il est nécessaire de fournir au système une énergie supplémentaire pour que la population du niveau énergétique supérieur soit plus grande que celle du niveau inférieur. Une inversion de population peut être créée par différentes méthodes, par exemple telles que

l'excitation par un rayonnement électromagnétique extérieur;

l'injection de porteurs de charges minoritaires à travers une jonction *p-n*;

l'irradiation du corps par un faisceau d'électrons de hautes énergies;

l'ionisation par choc dans un champ électique fort et autres.

Les méthodes les plus acceptables pour des dispositifs à semiconducteurs sont l'injection, le bombardement par électrons et l'irradiation externe (pompage optique).

Une *excitation optique* intense d'un semi-conducteur fait passer les électrons des niveaux supérieurs de la bande de valence aux niveaux inférieurs de la bande de conduction. L'état d'équilibre du semi-conducteur s'en trouve troublé. Lorsque l'excitation est suffisante, les quasi-niveaux de Fermi se situent au-dessus du bas de la bande de conduction pour les électrons et au-dessous du haut de la bande de valence pour les trous, ce qui correspond à une répartition des porteurs de charges analogue à un état dégénéré. Les niveaux

énergétiques situés au-dessous du quasi-niveau de Fermi dans la bande de conduction sont plus fortement peuplés par les électrons que les niveaux se trouvant au-dessus du quasi-niveau de Fermi dans la bande de valence, ceci crée l'inversion de population dans le semi-conducteur. Dans ces conditions, devient possible une émission stimulée à la longueur d'onde correspondant au bord d'absorption propre et les quanta émis lors des passages des électrons de la bande de conduction dans la bande de valence sont eux-mêmes capables de stimuler des transitions analogues. Quant à l'absorption par le semi-conducteur des quanta émis, elle est considérablement affaiblie, car ils ont une énergie $h\nu = \Delta E_g$ alors que la distance énergétique entre les niveaux supérieurs remplis dans la bande de valence et les niveaux inférieurs libres dans la bande de conduction est supérieure à ΔE_g. Le pompage optique peut également être assuré par un rayonnement monochromatique issu d'un autre laser.

L'inversion de population peut également s'obtenir en soumettant le semi-conducteur à un *bombardement par des électrons* d'énergies de 10 à 100 keV capables d'exciter les électrons de la bande de valence dans la bande de conduction.

Mais un meilleur effet peut être obtenu en utilisant des *jonctions p-n* dans lesquelles l'inversion de population est réalisée par injection de porteurs de charges à travers la jonction polarisée en sens direct à condition que le semi-conducteur soit fortement dégénéré. Les appareils fonctionnant selon ce principe sont appelés *lasers à injection*.

Dans des semi-conducteurs fortement dégénérés, les niveaux de Fermi se situent à l'intérieur des bandes d'énergies permises (fig. 9.44, *a*). A l'équilibre ils ont une même hauteur. Lorsqu'une tension suffisante est appliquée en sens direct, la barrière de potentiel diminue et le niveau de Fermi dans le semi-conducteur de type *n* peut se situer, sur une certaine partie de la jonction, au-dessus du bas de la bande de conduction du semi-conducteur de type *p* (fig. 9.44, *b*), ce qui fait apparaître une région d'inversion de population x_1x_2. Les électrons passant dans la bande de conduction depuis le semi-conducteur de type *p* se recombinent avec le rayonnement dans la région étroite adjacente à la frontière de la jonction (car la concentration des porteurs de charges injectés décroît très rapidement avec la distance). Pour de faibles courants à travers la jonction, l'émission a un caractère spontané, comme dans une diode électroluminescente, mais lorsque le courant atteint une valeur déterminée appelée *courant de seuil*, c'est le régime d'émission stimulée intense qui s'établit.

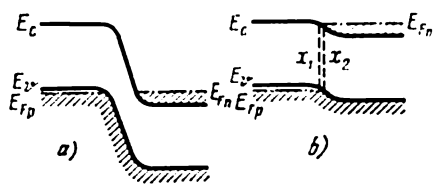


Fig. 9.44

Pour améliorer le gain et obtenir le régime d'oscillation, il est nécessaire d'assurer une réaction positive en rendant rigoureusement parallèles et optiquement polies les deux faces opposées du semi-conducteur perpendiculaires au plan de la jonction. En se réfléchissant sur ces faces, une partie de l'émission amplifiée, rigoureusement perpendiculaire aux faces, traverse plusieurs fois la jonction qui devient ainsi une source de rayonnement intense très directif, voisin d'un rayonnement monochromatique.

Parmi les avantages des lasers à semi-conducteurs il convient de citer leur rendement élevé, la possibilité de modulation du rayonnement par le courant à travers la jonction, une haute rapidité de fonctionnement, un encombrement réduit. Pourtant la densité de courant de seuil est généralement si forte que pour permettre une évacuation efficace de la chaleur on ne doit faire fonctionner le laser à semi-conducteurs qu'en impulsions. Ceci explique un intérêt particulier qui a été suscité par la réalisation de lasers à hétérojonctions (*hétérolasers à injection*) émettant dans les domaines du visible et de l'infrarouge proche.

Un hétérolaser est une structure comportant une ou deux hétérojonctions d'injection. La largeur de la bande interdite dans la région active (base) de l'hétérojonction est plus petite que dans les régions passives d'injection (émetteurs), si bien que les porteurs de charges injectés dans la région active tombent dans un puits de potentiel et y sont maintenus par des barrières dues aux hétérojonctions. C'est cette circonstance qui permet de réaliser une inversion de population pour des densités de courant nettement plus faibles. La concentration des porteurs de charges injectés dans la base peut dépasser la concentration des porteurs de charges dans les émetteurs.

Les propriétés optiques de la base étant différentes de celles des émetteurs, la structure à hétérojonctions présente des propriétés de guides d'ondes et permet d'extraire le rayonnement émis avec de faibles pertes optiques.

Une haute efficacité et un faible courant de seuil ont permis d'utiliser la structure à double hétérojonction pour la réalisation d'un hétérolaser fonctionnant en continu aux températures ordinaires.

Photoconductivité. — La photoconductivité est l'accroissement de conductivité électrique d'un corps sous l'action d'un rayonnement électromagnétique. En tout premier lieu elle résulte de l'*effet photoélectrique interne*, c'est-à-dire de l'augmentation de la concentration des porteurs de charges libres par suite de leur excitation optique. En outre, la variation de la conductivité peut être liée à une variation de la mobilité des porteurs de charges qui, en s'excitant, passent à des niveaux énergétiques plus hauts et changent donc leur masse effective. Pourtant cette deuxième cause n'a d'importance que dans des semi-conducteurs non dégénérés faiblement dopés, à faible masse effective des porteurs de charges, à basse température et à faibles énergies $h\nu$ des quanta de rayonnement d'excitation lorsque des électrons chauds effectuent des transitions à l'intérieur de la

bande, c'est-à-dire dans l'infrarouge lointain, si bien que pour la plupart des appareils photo-électroniques ce phénomène peut être négligé. Par suite de quelques collisions les porteurs de charges optiquement excités acquièrent pendant un temps très court (de l'ordre de 10^{-12} s) une énergie voisine de l'énergie moyenne des porteurs de charges en équilibre si bien que pour le calcul de la photoconductivité on peut faire usage des valeurs de la mobilité des porteurs en équilibre.

Dans les métaux l'effet photo-électrique interne ne s'observe pratiquement pas, car la concentration des électrons de conduction est si élevée que la contribution due à l'excitation par rayonnement s'exprime par un pourcentage insignifiant. Par contre, dans les semi-conducteurs dont la concentration des porteurs de charges libres est relativement petite, la conductivité varie de façon appréciable sous l'effet de la lumière. L'énergie des quanta de rayonnement extérieur est transférée aux électrons du semi-conducteur qui passent de la bande de valence ou des niveaux donneurs dans la bande de conduction, soit de la bande de valence aux niveaux accepteurs.

Au cours des transitions bande à bande (*photoconduction intrinsèque*) il y a apparition d'une paire de porteurs de charges libres: d'un électron dans la bande de conduction et d'un trou dans la bande de valence. L'énergie minimale du quantum assurant l'apparition de photoconduction intrinsèque est égale à la largeur de la bande interdite: $h\nu_{\text{intr}} = \Delta E_g$. Dans des cristaux à structure complexe des bandes énergétiques (v. fig. 9.41), cette condition n'est accomplie que pour des transitions optiques indirectes et comme la probabilité de transitions indirectes est faible, la photoconductivité n'accuse une brusque croissance que lorsque l'énergie du quantum est suffisante pour assurer une transition directe (A sur la fig. 9.41). La fréquence ν_{intr} appelée *seuil de fréquence de photoconduction* (*frontière rouge*) permet de juger de la largeur de la bande interdite du semi-conducteur.

Dans des semi-conducteurs dopés, les quanta de lumière n'excitent que des porteurs de charges d'un seul signe. Le seuil de fréquence est défini par la condition $h\nu_d = \Delta E_d$ pour un semi-conducteur de type n et $h\nu_a = \Delta E_a$ pour un semi-conducteur de type p. Les énergies d'activation ΔE_d et ΔE_a des impuretés sont beaucoup plus petites que la largeur de la bande interdite ΔE_g et le seuil de fréquence de photoconduction extrinsèque est déplacé vers les fréquences plus petites du spectre par rapport au seuil de fréquence de photoconduction intrinsèque. La concentration des électrons aux niveaux d'impuretés étant nettement inférieure à celle dans la bande de valence, la photoconductivité d'impureté est inférieure à la photoconductivité intrinsèque.

La photoconductivité se détermine par la concentration excédentaire des porteurs de charges par rapport à celle d'équilibre:

$$\sigma_{\text{ph}} = e\,(\Delta n \mu_n + \Delta p \mu_p). \qquad (9.137)$$

La conductivité totale $\sigma = \sigma_{obsc} + \sigma_{ph}$, où σ_{obsc} est la conductivité en l'absence d'illumination due à l'excitation thermique des porteurs de charges (conductivité d'obscurité).

Dès que le semi-conducteur est soumis à un rayonnement extérieur, la concentration des porteurs de charges excédentaires Δn et Δp commence à croître. En même temps le nombre d'actes élémentaires de recombinaison par unité de temps augmente lui aussi. Si l'intensité J de rayonnement incident est constante, il s'établit au bout d'un certain temps un nombre stationnaire de porteurs de charges excédentaires:

$$\left.\begin{aligned} \Delta n_{st} &= \frac{\alpha\beta J\tau_n}{h\nu}, \\ \Delta p_{st} &= \frac{\alpha\beta J\tau_p}{h\nu}, \end{aligned}\right\} \qquad (9.138)$$

où α est le coefficient d'absorption; β, le rendement quantique, c'est-à-dire le nombre de paires de porteurs de charges (dans le cas de la photoconduction d'impureté le nombre de porteurs de charges) produit par un quantum de lumière; τ_n et τ_p sont les durées de vie des porteurs de charges hors d'équilibre.

Alors on a

$$\sigma_{ph} = \frac{\alpha\beta Je}{h\nu}\left(\tau_n\mu_n + \tau_p\mu_p\right). \qquad (9.139)$$

Le rendement quantique d'un semi-conducteur pour des énergies du quantum $\Delta E_g \leqslant h\nu \leqslant 2\Delta E_g$ est inférieur à l'unité, cependant pour $h\nu > 2\Delta E_g$ il peut dépasser l'unité. Dans ce dernier cas il y a apparition de porteurs de charges chauds dont l'énergie excédentaire est suffisante pour la production de nouvelles paires électron-trou au cours de l'ionisation par choc. Dans les semi-conducteurs réels, la photoconduction est assurée non par les paires électron-trou mais seulement par les porteurs de charges d'un seul signe dont la durée de vie est plus longue.

Après cessation de l'illumination la concentration des porteurs de charges excédentaires et donc la photoconductivité σ_{ph} décroissent par suite de la recombinaison suivant une loi exponentielle avec une constante de temps égale à la durée de vie des porteurs de charges jusqu'à l'instant où σ devient égale à σ_{obsc}. La vitesse de croissance et de décroissance de la concentration des porteurs de charges hors d'équilibre peut être ralentie si le cristal contient des pièges qui captent les porteurs de charges et ralentissent les processus de création et de recombinaison des paires électron-trou. Les porteurs de charges restent piégés (aux centres F par exemple) tant qu'ils ne reçoivent par excitation thermique une énergie suffisante pour leur passage dans une bande. La probabilité d'acte de recombinaison d'un porteur de charge dans un piège est faible. C'est pourquoi, bien que les pièges augmentent la durée de vie effective des porteurs de charges et donc la photoconductivité σ_{ph}, leur effet négatif se manifeste par

une augmentation considérable de l'inertie des processus se déroulant dans des appareils à photoconduction, ce qui limite leur emploi en impulsions et aux fréquences élevées.

La variation spectrale de la photoconductivité est représentée sur la fig. 9.40 en traits mixtes. Le seuil de fréquence de photoconduction intrinsèque se confond avec le bord d'absorption propre. Lorsque la longueur d'onde de la lumière diminue, la photoconductivité atteint son maximum et ensuite décroît rapidement. La diminution de la photoconductivité lorsque l'onde lumineuse devient plus courte peut s'expliquer par le fait que le coefficient d'absorption α croît en même temps et que les porteurs de charges ne sont donc excités que dans une mince couche superficielle du semi-conducteur. La variation de la conductivité de la couche superficielle étroite a un faible effet sur la conductivité de l'échantillon tout entier. En outre l'influence de la surface se manifeste par une recombinaison plus intense des porteurs de charges et par une diminution de la durée de vie moyenne des porteurs et donc de la photoconductivité σ_{ph}. Il y a même tout lieu de supposer que la baisse de σ_{ph} est liée à l'excitation préférentielle par les quanta de lumière de quasi-particules non porteurs de courant, c'est-à-dire d'excitons, qui se recombinent sans produire de porteurs de charges libres, avec le rayonnement ou l'excitation des vibrations du réseau.

En plus du maximum de photoconductivité intrinsèque, la courbe spectrale comporte des maximums liés à l'ionisation ou à l'excitation des atomes d'impureté (un atome excité par la lumière perd un électron au cours de l'activation thermique ultérieure, en augmentant ainsi la photoconductivité). L'allure de la courbe $\sigma_{ph}(\lambda)$ pour la photoconductivité d'impureté s'accorde bien avec celle de la courbe $\alpha(\lambda)$.

Dans certaines conditions, la photoconductivité peut également être influencée par les excitons qui sont capables de transporter l'énergie à travers le cristal et d'exciter des porteurs de charges à partir des atomes d'impureté ou des pièges. En se séparant en deux porteurs de charges libres dans la région d'irrégularité du cristal, les excitons eux-mêmes peuvent élever la photoconductivité.

Si les intensités du rayonnement lumineux ne sont pas élevées, le courant de photoconduction $j_{ph} \sim J$. Pourtant lorsque l'intensité de la lumière incidente augmente, la durée de vie des porteurs de charges excédentaires devient fonction de leur concentration et la fonction $j_{ph}(J)$ cesse d'être linéaire. La loi générale s'écrit sous la forme $j_{ph} \sim J^m$, où m varie de 1 à 0,5 lorsque J augmente.

La variation du photocourant en fonction de l'intensité de l'irradiation est utilisée par exemple pour la réalisation de *photorésistances* (*cellules photoconductrices*), c'est-à-dire d'appareils dont la résistance dépend de J. La couche photorésistive est un film de semiconducteur de petite épaisseur, car la lumière ne pénètre qu'à une profondeur de l'ordre de 0,1 μm. La concentration des porteurs de charges excédentaires est néanmoins limitée par la recombinaison en

surface parce que la longueur de diffusion est de l'ordre de grandeur de l'épaisseur du film. Le principal avantage des photorésistances est une haute sensibilité (de plusieurs ordres de grandeur plus élevée que celle des cellules photo-électriques à vide), leurs inconvénients sont une haute inertie et la variation de $\sigma_{ph}/\sigma_{obsc}$ avec la température.

Le seuil de fréquence de photoconductivité étant situé dans le visible ou l'infrarouge pour des semi-conducteurs intrinsèques et dans l'infrarouge pour des semi-conducteurs extrinsèques, les photorésistances peuvent servir à la détection de rayonnement infrarouge. Comme matériaux actifs on utilise les sulfures, les séléniures et les tellurures de certains métaux, par exemple CdS, CdSe, CdTe, PbS, PbSe, PbTe, Tl_2S, ainsi que Se, Ge, Si, InSb, GaAs, InAs et autres. La photoconductivité des verres chalcogénures présente elle aussi un grand intérêt pratique. La variation spectrale de la photoconductivité des chalcogénures dépend de leur composition. Lorsque le pourcentage des éléments lourds augmente, le maximum de photosensibilité se déplace vers la région des plus grandes longueurs d'onde.

Force photo-électromotrice. — C'est la différence de potentiel qui apparaît entre deux parties différentes d'un cristal par suite de l'*effet photovoltaïque*, c'est-à-dire de la séparation spatiale des porteurs de charges de signes contraires optiquement excités. La force photo-électromotrice prend naissance soit dans des semi-conducteurs non homogènes, soit dans des conditions d'un éclairement non uniforme.

Lorsque l'une des faces d'un semi-conducteur homogène est éclairée par une lumière, les électrons et les trous excédentaires produits dans la couche superficielle commencent à diffuser, sous l'effet d'un gradient de concentration, vers les régions profondes du semi-conducteur, mais puisque la mobilité des électrons est plus grande que celle des trous, les électrons atteignent plus vite la face opposée en la chargeant négativement, alors que la face éclairée se charge positivement (*effet de Dember*).

Pour un semi-conducteur intrinsèque la f.e.m. due à l'effet de Dember s'exprime par

$$V_D = \frac{kT}{e} \frac{\mu_n - \mu_p}{\mu_n + \mu_p} \ln \frac{\sigma_{ph\,s} + \sigma_{obsc}}{\sigma_{obsc}}, \qquad (9.140)$$

où $\sigma_{ph\,s}$ est la photoconductivité de la couche superficielle éclairée. La f.e.m. de Dember vaut quelques millivolts.

Si un semi-conducteur éclairé d'un côté est placé dans un champ magnétique perpendiculaire à la direction du faisceau lumineux incident, les porteurs de charges hors d'équilibre seront, au cours de la diffusion, déviés par la force de Lorentz dans des sens opposés en communiquant des charges de signes contraires aux faces du semi-conducteur parallèles au vecteur intensité de champ magnétique et à la direction de propagation de la lumière incidente (effet *photomagnéto-électrique* ou *effet de Kikoïn-Noskov*). Il en résulte l'apparition

d'une différence de potentiel proportionnelle à l'intensité du champ magnétique et à l'intensité du rayonnement incident (si ces intensités ne sont pas trop élevées).

Dans certains semi-conducteurs réalisés en forme de films minces, on observe des forces photo-électromotrices anomales atteignant $5 \cdot 10^3$ V. Cet effet ne fait pas encore l'objet d'une explication rigoureuse définitive.

C'est la force photo-électromotrice qui apparaît lorsqu'on éclaire une jonction *p-n* d'un semi-conducteur qui a une importance particulière. Si la jonction *p-n* (fig. 9.45) est éclairée par une lumière dont l'énergie du quantum $h\nu > \Delta E_g$, des paires électron-trou seront produites de part et d'autre de sa frontière par suite de l'excitation des électrons de la bande de valence dans la bande de conduction. Les trous dans la région *n* et les électrons dans la région *p* sont des porteurs minoritaires qui s'accélèrent, à la différence des porteurs majoritaires, par le champ dû à la différence de potentiel de contact de la jonction *p-n*. Une partie des porteurs minoritaires, qui sont créés à une distance de la jonction inférieure à la longueur de diffusion et n'ont pas eu le temps de se recombiner, traverse la frontière de la jonction sous l'effet du champ de la différence de potentiel de contact en augmentant ainsi la concentration des porteurs majoritaires dans les régions de signes opposés. Quant aux porteurs (électrons dans la région *n* et trous dans la région *p*) produits par le rayonnement incident, ils ne peuvent pas surmonter le champ de différence de potentiel de contact et ne passent pas dans les régions opposées du semi-conducteur. Ainsi, la jonction *p-n* assure la séparation dans l'espace des porteurs de signes contraires créés par la lumière.

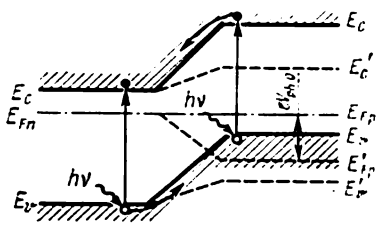


Fig. 9.45

Il en résulte l'apparition d'une charge excédentaire négative dans la région *n* et d'une charge excédentaire positive dans la région *p*. Le diagramme des niveaux énergétiques de la transition (traits interrompus) se trouve déplacé par rapport à l'état d'équilibre (traits continus). Les niveaux de Fermi dans les deux parties du semi-conducteur sont eux aussi décalés l'un par rapport à l'autre d'une quantité $eV_{ph\,0}$ ($V_{ph\,0}$ étant la force photo-électromotrice), ce qui correspond à l'état hors d'équilibre du système. C'est pourquoi, lorsque les régions *p* et *n* sont réunies à l'aide d'un circuit extérieur, ce dernier est parcouru par un courant I_{ch}. Une telle jonction *p-n* peut être utilisée comme cellule photovoltaïque transformant l'énergie du rayonnement lumineux en énergie électrique. La force photo-électromotrice a pour valeur

$$V_{ph.0} = \frac{kT}{e} \ln\left(\frac{I_{ph}}{I_s} + 1\right), \qquad (9.141)$$

où I_{ph} est le courant de porteurs de charges excités par la lumière ; I_s, le courant de saturation circulant en sens inverse en l'absence d'éclairement.

Lorsqu'une charge extérieure est branchée, une partie de porteurs de charges assure la différence de potentiel V_{ph} aux bornes de la cellule photovoltaïque, et une autre partie assure le courant de charge I_{ch} :

$$V_{ph} = \frac{kT}{e} \ln \left(\frac{I_{ph} - I_{ch}}{I_s} + 1 \right). \qquad (9.142)$$

La caractéristique courant-tension d'une cellule photovoltaïque se décrit par l'expression

$$I_{ch} = I_s \left(e^{\frac{eV_{ph}}{kT}} - 1 \right) - I_{ph}. \qquad (9.143)$$

La force photo-électromotrice est appliquée à la jonction *p-n* en sens direct et croît avec l'augmentation de l'intensité du flux lumineux incident pour atteindre la valeur de la différence de potentiel de contact. La région dans laquelle apparaît la force photo-électromotrice est limitée par une distance égale à la longueur de diffusion de part et d'autre de la jonction. Les porteurs de charges créés par la lumière en dehors de cette région se recombinent avant d'atteindre la frontière de la jonction et n'apportent donc aucune contribution à la force photo-électromotrice. C'est pourquoi, dans les cellules photovoltaïques, on cherche généralement à augmenter la longueur de diffusion.

Le rayonnement incident étant absorbé dans la mince couche superficielle, on est amené à rendre le plan de la jonction perpendiculaire au rayon lumineux et à le placer près de la surface. Pourtant le rendement que l'on obtient dans ce cas n'est pas élevé parce que la mince couche extérieure offre une résistance accrue et est le siège d'une intense recombinaison en surface des porteurs de charges. Ceci explique le grand intérêt que présente l'utilisation des hétérojonctions pour la réalisation des cellules photo-électriques. La lumière, dont l'énergie des quanta est plus grande que la largeur de la bande interdite de la région à bande étroite mais plus petite que la bande interdite de la région à bande large, passe librement à travers un semi-conducteur à large bande interdite et est absorbée dans la région à bande étroite au voisinage de la jonction (*effet de fenêtre dans la hétérojonction*). Le matériau à large bande sert à la fois de fenêtre et revêtement de protection et, étant transparent, il peut avoir une épaisseur suffisamment grande. De ce fait l'hétérojonction devient peu sensible à l'état de la surface. L'efficacité des cellules photovoltaïques à hétérojonctions peut être élevée si la largeur de la bande interdite dans la jonction est rendue continûment variable.

Les cellules solaires destinées à convertir l'énergie solaire en énergie électrique utilisent les matériaux suivants : Si, GaAs, CdTe, InP, CdS. Le rendement des cellules photo-électriques au silicium

atteint 15 % et, à ce qu'il paraît, peut être augmenté jusqu'à 20 et même 25 %. Les cellules photovoltaïques peuvent également utiliser Se (sa sensibilité spectrale correspond à celle de l'œil humain), Ge, Tl_2S, Ag_2S, AlSb, les composés de plomb et certains autres matériaux. Les cellules photo-électriques sont sensibles dans le visible et l'infrarouge et certaines d'elles dans le proche ultraviolet.

Une jonction *p-n* peut fonctionner non seulement *en cellule photovoltaïque*, n'étant soumise à aucune tension extérieure, mais également *en photodiode* lorsqu'elle est polarisée en inverse par une batterie. Dans ce dernier cas, le photocourant s'ajoute au courant inverse et la caractéristique courant-tension de la cellule devient fonction de l'éclairement. Une haute sensibilité et une faible inertie (de l'ordre de 10^{-9} s) sont les avantages du fonctionnement en photodiode, tandis qu'en fonctionnement en cellule photovoltaïque ce sont l'absence de source d'alimentation et un faible niveau de bruit.

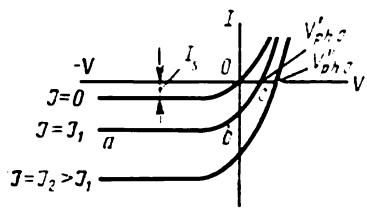


Fig. 9.46

L'allure de la caractéristique courant-tension d'une jonction *p-n* pour différentes intensités de l'irradiation lumineuse est montrée sur la fig. 9.46. Les parties *a-b* correspondent au fonctionnement en photodiode et les parties *b-c* au fonctionnement en cellule photovoltaïque.

Les porteurs de charges excédentaires peuvent également être produits dans une jonction *p-n* lorsqu'elle est soumise à l'irradiation par les électrons rapides, les particules alpha ou les rayons gamma. Dans de tels cas la jonction peut être utilisée soit pour l'enregistrement du rayonnement incident, soit pour la conversion de son énergie en énergie électrique. Mais on bute sur la difficulté suivante: le rayonnement dur détruit progressivement le réseau cristallin et met finalement la cellule photo-électrique hors d'état.

Les sources lumineuses à semi-conducteurs de faible encombrement sont largement utilisées pour la réalisation d'optrons, c'est-à-dire d'éléments fonctionnels des circuits opto-électroniques qui font appel à la fois à des méthodes électriques et optiques de transmission et de conversion de signaux, l'emploi de la liaison optique permettant d'assurer un découplage conductif des circuits électriques d'entrée et de sortie.

CHAPITRE 10

PRINCIPES PHYSIQUES DE L'ÉLECTRONIQUE DES ÉMISSIONS

§ 10.1. Différentes espèces d'émissions électronique et ionique

Au cours des chapitres 7, 8 et 9 nous avons étudié les principes de la physique du solide. La description quantique de l'état des électrons dans divers systèmes a permis, compte tenu du principe de Pauli, d'expliquer les phénomènes cinétiques intervenant dans les semi-conducteurs, d'examiner les propriétés optiques des corps solides, les propriétés des contacts semi-conducteur-métal, diélectrique-métal, d'étudier le mécanisme de supraconductivité, les propriétés ferromagnétiques de certains métaux, etc.

Le présent chapitre se propose d'exposer les principes de l'*électronique physique*, c'est-à-dire les *phénomènes d'émission d'électrons et d'ions* qui se manifestent à la surface frontière entre le corps solide et le vide ou un gaz lorsque la surface émissive est soumise à l'action d'un champ électrique statique ou à haute fréquence, d'un rayonnement lumineux, d'un bombardement par électrons ou ions, d'un échauffement thermique, d'un traitement mécanique, etc.

Une émission spontanée d'électrons par un corps solide est empêchée par l'existence, à la surface de séparation des deux milieux, d'un échelon d'énergie potentielle U_0 résultant des forces d'interaction entre les électrons qui se sont éloignés à des distances supérieures aux distances atomiques et la charge positive restante non compensée des ions du réseau (fig. 10.1). L'énergie cinétique maximale que les électrons de conduction peuvent posséder dans un métal au zéro absolu est égale à E_F (énergie de Fermi). Pour qu'un électron situé au niveau E_F puisse s'échapper de la surface émissive, il doit recevoir une énergie supplémentaire $e\varphi = U_0 - E_F$ égale au *travail de sortie* du métal considéré (v. § 9.6).

L'émission spontanée ou l'*émission par champ électrique* (on dit aussi émission de champ) ne peut se produire que si l'échelon d'énergie potentielle se transforme en une barrière de potentiel que les électrons peuvent traverser par un effet purement quantique similaire à l'effet tunnel lors de l'émission spontanée des particules alpha par des noyaux radio-actifs. Le terme « émission par champ électrique » signifie que la sortie des électrons d'un corps solide se fait de

façon spontanée, c'est-à-dire n'est pas liée à la dépense d'une énergie supplémentaire. Les électrons qui ont franchi la barrière de potentiel ne reçoivent de l'énergie de la part du champ électrique $\mathscr{E}$ que dans l'intervalle de vide émetteur-anode.

Plus élevée est l'intensité $\mathscr{E}$ du champ électrique extérieur, plus forte est la variation dans ce champ de l'énergie potentielle de l'électron $U(x) = -e\mathscr{E}x$ en fonction de la distance x à la surface, plus étroite est la barrière de potentiel et donc plus grande est la densité du courant d'émission par champ j_A qui dépend du coefficient

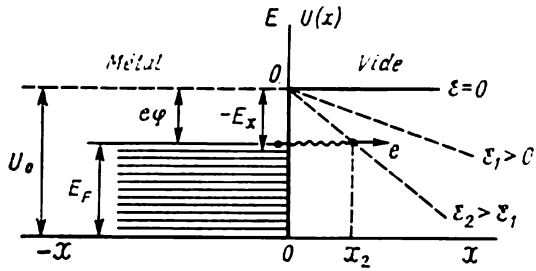


Fig. 10.1

quantique de transparence de la barrière (v. § 3.7). Le champ électrique extérieur non seulement transforme l'échelon d'énergie potentielle en une barrière de potentiel mais diminue également la hauteur de la barrière (*effet Schottky*), ce qui contribue aussi à la croissance du courant d'émission par champ (v. § 9.7). La fonction $j_A(\mathscr{E})$ a un caractère exponentiel : $j_A \backsim \exp[-C/\mathscr{E}]$, où C est une constante qui se détermine par le travail de sortie de l'électron de l'émetteur.

Comme le montrent les calculs, pour obtenir des valeurs appréciables du courant d'émission par champ il est nécessaire de mettre en jeu des intensités de champ de l'ordre de $\mathscr{E} \sim 10^8$ à 10^9 V/m.

Un champ électrique peut être produit à la surface d'un solide non seulement par une différence de potentiel extérieure qui accélère les électrons entre la cathode et l'anode mais également par le champ des ions positifs se trouvant près de la surface de la cathode. Une telle couche ionique peut apparaître au voisinage de la cathode par exemple par suite de l'évaporation d'une partie de la substance d'une cathode froide résultant de son échauffement par son propre courant d'émission par champ. L'ionisation des atomes évaporés qui s'ensuit conduit à la formation, près de la surface de la cathode, d'un plasma à décharge gazeuse dense, en état hors d'équilibre. Un champ électrique fort régnant dans la région entre l'émetteur et le plasma est localisé dans les limites d'un *rayon* dit *de Debye* dont la valeur dépend de la concentration du plasma. L'apparition de ce champ a pour effet une intensification supplémentaire de l'émission par champ électrique. Ce processus de passage de l'émission par champ ordi-

naire à des valeurs anomales très élevées du courant d'émission a un caractère brusque, explosif et se termine en règle générale par un perçage du vide (en régime d'arc). Le stade d'émission d'électrons par un métal ou un semi-conducteur pendant l'intervalle entre la fin de l'émission par champ normale et le commencement de l'arc dans le vide a reçu le nom d'*émission explosive*.

Dans le cas des semi-conducteurs le champ électrique peut pénétrer à l'intérieur de l'émetteur. Il en résulte, premièrement, une modification de la structure de bandes dans la région superficielle (courbure des bandes) et, deuxièmement, un échauffement du gaz électronique dans la bande de conduction du semi-conducteur, car en empruntant de l'énergie au champ sur le libre parcours, les électrons subissent ensuite une diffusion quasi élastique sur les vibrations des atomes du réseau (sur les phonons). Dans une telle diffusion la direction de l'impulsion de l'électron varie brusquement (la diffusion est en règle générale à symétrie sphérique), alors que l'énergie de l'électron varie peu. Il est évident que l'énergie moyenne des électrons augmentera, c'est-à-dire que la température du gaz électronique dépassera celle du réseau. On pourra donc observer l'*émission d'électrons chauds* par une cathode semi-conductrice froide. Le courant de cette émission sera d'autant plus intense que l'*affinité* χ *de l'émetteur pour l'électron* est plus faible parce que les seuls électrons qui pourront sortir dans le vide sont ceux dont l'énergie $E_x = p_x^2/2m_e$, liée à la composante de l'impulsion normale à la surface, sera supérieure à χ.

Pour des valeurs suffisamment grandes de χ (de l'ordre de quelques électrons-volts) et des intensités pas trop élevées du champ $\mathscr{E} \leqslant 10^5$ à 10^7 V/m, le courant d'électrons chauds émis est négligeable, car sur le libre parcours moyen ($L_e \sim 10^{-8}$ m) l'électron ne peut pas acquérir une énergie dépassant 0,1 à 1 eV. Il est évident que l'émission d'électrons chauds par un semi-conducteur est en principe impossible à une température du réseau voisine du zéro absolu lorsque la bande de conduction ne contient pas d'électrons libres. L'émission d'électrons chauds ne peut s'observer qu'en cas de l'excitation thermique ou optique des porteurs de charges depuis les niveaux donneurs dans un semi-conducteur de type *n* ou depuis la bande de valence dans un semi-conducteur intrinsèque. Pour que le courant d'émission n'échauffe pas le réseau, le champ électrique ne doit agir sur l'émetteur que pendant de courtes impulsions largement espacées. L'émission d'électrons chauds n'est donc possible que lors du fonctionnement en impulsions. Comme le processus d'échauffement du gaz électronique par l'énergie du champ électrique est pratiquement dépourvu d'inertie, le champ peut avoir le caractère d'impulsions de courant continu ou être modulé à hyperfréquence.

Il existe une classe particulière d'émetteurs constitués par des cathodes semi-conductrices dans lesquelles le bas de la bande de conduction dans la profondeur de l'émetteur se situe plus haut que le

niveau du vide. Ce sont des émetteurs à *affinité électronique négative* que l'on obtient par exemple en déposant sur la surface d'un semiconducteur de type p (à bandes courbées vers le bas) des couches monomoléculaires d'atomes Cs ou de molécules Cs_2O caractérisées par de fortes valeurs des moments dipolaires électropositifs. Les cathodes de ce type peuvent émettre non seulement des électrons chauds mais également des électrons thermalisés (froids). Leur excitation dans la bande de conduction peut être assurée non seulement par une irradiation lumineuse ou un bombardement électronique mais également par l'injection d'électrons depuis la jonction p-n superficielle.

La profondeur de pénétration d'un champ électrique dans les métaux ne dépasse pas une ou deux couches atomiques ($\sim 10^{-10}$ m). La concentration des électrons dans les métaux étant bien élevée, il est impossible, dans les conditions habituelles, d'élever la température du gaz électronique par l'énergie du champ électrique. On peut cependant réaliser un émetteur spécial en recouvrant un support diélectrique avec une mince pellicule métallique à *structure en « ilots »*. Les dimensions des « ilots » métalliques ne doivent pas excéder ~ 10 nm (10^{-8} m), c'est-à-dire doivent être inférieures au libre parcours moyen des électrons dans le métal. Dans de telles pellicules, que l'on appelle *couches métalliques dispersées*, le champ électrique est produit en appliquant une tension entre des contacts métalliques continus prévus sur la couche. Le passage du courant continu à travers la couche provoque en règle générale une émission d'électrons dans la région des courants où la caractéristique courant-tension du courant de conduction à travers la couche cesse d'être ohmique. L'émission d'électrons chauds par une couche métallique dispersée peut être obtenue également sans porter sur la couche des contacts pour le passage du courant. A cet effet, il convient de placer la couche dans un champ électrique à hyperfréquence d'intensité suffisante ($\mathscr{E}_{\text{ÜHF}} \geqslant 10^5$ V/m).

Dans des champs électromagnétiques de fréquences correspondant au domaine visible ($\nu \sim 10^{15}$ à 10^{16} Hz) l'énergie d'un quantum $h\nu$ peut se trouver supérieure au travail de sortie de l'électron $e\varphi$ du métal. Le phénomène d'émission d'électrons par des corps solides sous l'action de l'énergie des quanta lumineux s'appelle *effet photoélectrique externe* ou *émission photo-électronique* (photo-émission). La relation $h\nu_0 \geqslant e\varphi$ détermine le *seuil de fréquence photo-électronique* d'un métal. Dans les semi-conducteurs intrinsèques et dans les diélectriques, l'émission photo-électronique ne s'observe que dans le cas où $h\nu_0 \geqslant \Delta E_g + \chi$, ΔE_g étant la largeur de la bande interdite. En plus de l'arrachement des électrons de la bande de valence, l'émission photo-électronique peut s'effectuer à partir des niveaux donneurs ainsi que depuis des états de surface remplis d'électrons. Un cas particulièrement intéressant est celui de l'émission photo-électronique par des systèmes à affinité électronique χ négative (ou voisine de zéro) lorsque des électrons thermalisés peuvent sortir dans le vide.

Le phénomène d'émission photo-électronique est caractérisé par

le nombre moyen d'électrons émis par un photon absorbé. Ce nombre est appelé *rendement quantique de l'effet photo-électrique* et désigné par Y. Le rendement quantique atteint ses valeurs maximales possibles pour des émetteurs à affinité électronique négative. Lorsque l'intensité du champ de l'onde lumineuse (densité des photons tombant sur l'émetteur) augmente, la probabilité d'absorption par un électron du solide de deux ou d'un plus grand nombre de photons à la fois devient notable, ce qui correspond à un *effet photo-électrique à plusieurs photons*. A des fréquences suffisamment basses, lorsque l'énergie d'un quantum est petite (par exemple, en UHF $h\nu \sim 10^{-5}$ à 10^{-6} eV), l'interaction d'une onde électromagnétique avec les électrons du solide doit être traitée de manière purement classique, c'est-à-dire comme un processus continu d'accélération de l'électron dans le champ de l'onde UHF. C'est ainsi que se décrit le processus d'émission d'électrons chauds en UHF par les semi-conducteurs et les couches en « ilots ».

En soumettant un solide à un bombardement par des électrons d'énergie $E_p > e\varphi$ (dans les métaux) ou $E_p \geqslant \Delta E_g$ (dans les diélectriques et les semi-conducteurs), on peut observer une émission d'électrons secondaires, c'est-à-dire l'arrachement des électrons à la surface du corps, provoqué par l'énergie qui leur est transférée par des électrons primaires incidents. Pour des énergies E_p inférieures aux valeurs de seuil indiquées ci-dessus, on n'observe qu'une *réflexion élastique* ou *quasi élastique* (avec excitation de phonons) des *électrons primaires* sur la cible.

Le phénomène d'émission d'électrons par des solides résultant de leur bombardement par un flux d'électrons primaires est appelé *émission secondaire*. Le rapport du nombre d'électrons secondaires, émis par la cible pendant un certain intervalle de temps, au nombre d'électrons primaires frappant la cible pendant le même intervalle est appelé *taux* ou *coefficient d'émission secondaire* et désigné par σ. La valeur de σ dépend fortement de l'énergie E_p des électrons primaires. Les électrons secondaires peuvent être émis tant par la face avant de la cible bombardée par le flux d'électrons primaires que par sa face arrière si le flux d'électrons primaires la traverse de part en part. Il est évident que ce dernier cas n'est possible qu'avec des couches minces. On dit que dans le premier cas il y a *émission secondaire par réflexion*, et dans le second cas, *émission secondaire par transmission*. Le taux d'émission secondaire par transmission est désigné par Σ. Pour un même émetteur, la fonction $\Sigma\ (E_p)$ peut différer de façon substantielle de la fonction $\sigma\ (E_p)$. Ceci tient à ce que la valeur de Σ est nulle (ou négligeable) tant que l'énergie E_p ne prend des valeurs à partir desquelles les électrons primaires commencent à traverser la cible.

Le chauffage d'un corps solide fait croître les amplitudes des oscillations des atomes du réseau (en langage quantique, ceci correspond à une augmentation de la densité des phonons). Le transfert de l'énergie des phonons au gaz électronique conduit à un élargissement du

spectre électronique. Dans les métaux, par exemple, ceci se manifeste par l'apparition d'une « queue » maxwellienne dans la fonction de Fermi de distribution des électrons suivant les valeurs possibles des énergies (v. fig. 5.3). Lorsque la température s'élève, un nombre de plus en plus grand d'électrons acquièrent l'énergie suffisante pour surmonter le travail de sortie à la frontière entre le solide et le vide. Le phénomène d'émission d'électrons dans le vide par un corps chauffé est appelé *émission thermoélectronique*. Dans les semi-conducteurs à une température voisine du zéro absolu, la bande de conduction ne contient pas d'électrons. Dans ce cas le chauffage du corps a pour effet le passage des électrons dans la bande de conduction depuis les niveaux donneurs et la bande de valence. En interagissant avec les phonons, les électrons se thermalisent et leur spectre devient maxwellien. La densité du courant d'émission thermoélectronique j_T est donnée par la formule de Richardson-Dushmann : $j_T = (1 - \langle R \rangle) A T^2 \exp(-e\varphi/kT)$, où $\langle R \rangle$ est la valeur moyennée sur le spectre des thermoélectrons du coefficient de réflexion des électrons sur un échelon d'énergie potentielle ; A, la constante thermoélectronique égale à 120.4 A/(deg^2·m^2).

L'énergie que doivent recevoir les électrons pour s'arracher du solide peut également être communiquée par des ions possédant une énergie cinétique suffisante. Ce phénomène s'appelle *émission iono-électronique cinétique* et se caractérise par le coefficient γ_c égal au rapport du courant des électrons émis i_e au courant des ions i_i bombardant l'émetteur.

On appelle *émission iono-électronique potentielle* le phénomène d'arrachement des électrons d'un corps solide par des ions lents chargés positivement lors de leur neutralisation à la surface de ce corps. Si par exemple le niveau discret non occupé d'énergie d'un ion se situe en dessous du bas de la bande de conduction du métal, l'énergie qui se libère lorsque l'électron passe du métal dans l'ion peut être transférée à n'importe lequel des électrons du métal ou rayonnée en forme d'un quantum. Le second cas est moins probable. Dans le premier cas, il se produit une transition dite *transition Auger* par suite de laquelle un électron est émis dans le vide si des conditions énergétiques déterminées sont réalisées. L'émission iono-électronique potentielle est caractérisée par le coefficient $\gamma_p = i_e/i_i$.

L'émission d'électrons peut également résulter des différents modes de traitement préalable de la surface de solide : traitements mécanique et thermique, déformation plastique, oxydation, adsorption, action d'un rayonnement ionisant, etc. Ce type d'émission d'électrons est appelé *émission exothermique* parce que l'on considérait primitivement que son mécanisme était lié à des transformations exothermiques, c'est-à-dire à des réactions se déroulant avec dégagement de chaleur. L'intensité de courant d'une telle émission est généralement très petite et pour la mesurer on a recours à des compteurs pouvant enregistrer des électrons individuels. Le nombre d'exo-électrons émis dépend du procédé de traitement de la surface (racla-

ge, polissage, déformation plastique, etc.), de la profondeur de la couche perturbée, de la vitesse d'enlèvement du matériau. L'émission exoélectronique peut également s'observer au cours des changements de phase : fusion et cristallisation, ainsi que lors de la polarisation de corps ferroélectriques à partir de leur surface. L'émission d'exoélectrons peut être stimulée en chauffant l'échantillon ou en l'irradiant par la lumière. Dans le premier cas l'*émission exoélectronique* est dite *thermostimulée* et dans le second cas *photostimulée*. L'étude de ces types d'émission montre que l'émission d'exoélectrons peut être liée aux processus de relaxation se déroulant sur la surface réelle de solide recouverte de différentes pellicules adsorbées et de pellicules d'oxydes. Les sources d'électrons lors de l'émission exothermique sont généralement constituées par les niveaux de surface, les niveaux d'impuretés, les pièges d'électrons et les centres de coloration. La destruction de tels centres excités conduit à l'émission d'électrons par effet Auger.

Dans la catégorie d'émissions électroniques combinées (hybrides) on peut également ranger l'émission par champ à partir d'une cathode chauffée, c'est-à-dire l'*émission thermoélectronique par champ*, l'émission par champ à partir d'une surface illuminée de la cathode, c'est-à-dire l'*émission photo-électronique par champ*, l'*émission électronique « autochaude »* des cathodes semi-conductrices à émission de champ interne, l'*émission électronique secondaire renforcée par un champ électrique*, l'*émission photo-électronique renforcée par un champ*, l'*émission électronique secondaire thermostimulée* et autres.

Dans certaines conditions, la surface de corps solide peut émettre non seulement des électrons mais également des particules lourdes chargées, c'est-à-dire des ions. L'arrachement des ions résultant du bombardement de la cible par un faisceau d'ions de même ou d'une autre espèce est appelé *émission iono-ionique* secondaire ou tout court *émission ionique secondaire*. En envoyant sur la surface de métal ou de semi-conducteur un faisceau d'atomes (ou de molécules), on peut observer le processus de transformation d'une partie de particules atomiques constituant le faisceau neutre en un faisceau d'ions. Ce phénomène s'appelle *ionisation superficielle*. Suivant la sorte d'atomes bombardant la surface et les propriétés de la surface elle-même, l'ionisation superficielle peut conduire à la formation tant des ions positifs que des ions négatifs. L'arrachement de particules neutres (atomes, molécules ou clusters) à une cible bombardée par ions ou atomes est appelé *pulvérisation cathodique*. Examinons de plus près les principales sortes d'émission électronique et ionique.

§ 10.2. Emission de champ par les métaux et les semi-conducteurs

Emission de champ par les métaux. — Comme il a été montré au § 3.7, les électrons traversent la barrière de potentiel par effet tunnel avec une certaine probabilité. L'échelon d'énergie potentielle

existant à la surface de séparation métal-vide se transforme en une barrière de potentiel par suite de l'application, entre la cathode et l'anode, d'une haute tension dont la valeur détermine la hauteur et la largeur de la barrière. Si l'on ne tient pas compte de la force due à l'image électrique et exprimée dans le système CGS par $\mathcal{F}_{\text{i.e}} = e^2/4x^2$ [1], lorsque l'électron s'éloigne à une distance x de la surface d'un métal, la barrière de potentiel à une dimension revêt la forme d'une « dent de potentiel » (fig. 10.1). La théorie de l'émission électronique par champ électrique a été développée pour la première fois par Fowler et Nordheim (1928-1929). La densité du courant de cette émission correspondant à un groupe d'électrons frappant la face interne de la surface de la cathode et ayant la composante de l'impulsion normale à la surface comprise entre p_x et $p_x + dp_x$ a pour valeur

$$dj_x = eD(\mathcal{E}, p_x)\, dn_{xyz}, \tag{10.1}$$

où $D(\mathcal{E}, p_x)$ est le coefficient de transparence de la barrière de potentiel pour des électrons ayant la valeur donnée de l'impulsion et pour une intensité donnée du champ; $dn_{xyz} = (2/h^3) f_F(p_x, p_y, p_z)(p_x/m_e)\, dp_x\, dp_y\, dp_z$, le nombre d'électrons tombant par seconde sur 1 cm² de surface de la barrière de potentiel avec des projections des impulsions comprises dans les intervalles de p_x à $p_x + dp_x$, de p_y à $p_y + dp_y$, de p_z à $p_z + dp_z$; $f_F(p_x, p_y, p_z)$, la fonction de Fermi déterminant la distribution des électrons selon leurs impulsions à l'intérieur du métal (v. § 5.3).

La densité totale du courant est déterminée en intégrant l'expression (10.1) sur toutes les valeurs des impulsions p_x comprises entre 0 et ∞ (il est évident que pour qu'un électron puisse tomber sur la barrière de potentiel il est nécessaire que $p_x > 0$) et des valeurs quelconques de p_y et p_z (de $-\infty$ à $+\infty$):

$$j_A = \frac{2e}{h^3 m_e} \int_0^\infty \int_{-\infty}^\infty \int_{-\infty}^\infty f_F(p_x, p_y, p_z)\, D(\mathcal{E}, p_x)\, p_x\, dp_x\, dp_y\, dp_z. \tag{10.2}$$

En tenant compte de ce que l'énergie d'un électron est égale à

$$E = p^2/2m_e = (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/2m_e, \tag{10.3}$$

on peut écrire l'expression (10.2) sous la forme

$$j_A = \frac{2e}{h^3} \int_0^\infty \int_{-\infty}^\infty \int_{-\infty}^\infty f_F(E)\, D(E_x) \frac{\partial E}{\partial p_x}\, d^3\mathbf{p}, \tag{10.4}$$

où E_x est la partie de l'énergie cinétique de l'électron liée à la composante de la vitesse normale à la surface.

Ainsi, la quantité $E_x = [(p_x^2/2m_e) - U_0]$ est la différence entre l'énergie cinétique de l'électron et la hauteur U_0 de l'échelon d'énergie potentielle. Dans le cas considéré, l'énergie E_x d'un électron se

[1] En SI, $\mathcal{F}_{\text{i.e.}} = (4\pi\varepsilon_0)^{-1} e^2/4x^2$.

trouvant dans un puits de potentiel est négative. Pour un électron situé au niveau de Fermi, la valeur absolue de E_x est égale au travail de sortie $e\varphi$ du métal. Les expressions donnant $f_F(E)$ et $D(E_x)$ figurant dans la formule (10.4) sont bien connues (v. §§ 5.3 et 3.7).

Lors de la traversée, par effet tunnel, de la barrière de potentiel l'énergie cinétique de l'électron devient en un certain point $x = x_2$ égale à l'énergie potentielle $e\mathscr{E}x_2$. Ce point a pour coordonnée $x_2 = |E_x|/e\mathscr{E}$. D'après la formule pour la transparence d'une barrière triangulaire obtenue au § 3.7 par la méthode d'approximation BKW on a

$$D(\mathscr{E}, E_x) = D_0 \exp\left(-\frac{2\sqrt{2m_e}}{\hbar}\int_0^{|E_x|/e\mathscr{E}} \sqrt{|E_x| - e\mathscr{E}x}\,dx\right), \quad (10.5)$$

où la quantité $D_0 \approx 1$ si bien que généralement on la néglige.

L'intégration de l'expression (10.5) donne

$$D(\mathscr{E}, E_x) = \exp\left(-\frac{4\sqrt{2m_e}}{3\hbar}\frac{|E_x|^{3/2}}{e\mathscr{E}}\right). \quad (10.6)$$

Si l'on tient compte des forces d'image électrique (fig. 10.2), un terme supplémentaire apparaît dans l'intégrale sous le signe de radical de l'expression pour la transparence

$$D(\mathscr{E}, E_x) = \exp\left[-\frac{2\sqrt{2m_e}}{\hbar}\int_{x_1}^{x_2} \sqrt{|E_x| - e\mathscr{E}x - e^2/4x}\,dx\right]. \quad (10.7)$$

Cette intégrale ne se prête pas à un calcul exact. Aussi pour tenir compte du fait que la hauteur de la barrière de potentiel diminue de la quantité $\Delta(e\varphi)$ par suite de l'image électrique, introduit-on une fonction spéciale $\Theta(\xi)$ appelée *fonction de Nordheim*. La réduction du travail de sortie de l'émetteur en présence de champ électrique a reçu le nom de *réduction de Schottky*. On peut montrer (v. § 10.9) que $\Delta(e\varphi) = e\sqrt{e\mathscr{E}}$. L'argument de la fonction $\Theta(\xi)$ est une quantité sans dimension $\xi = e\sqrt{e\mathscr{E}}/|E_x|$ égale au rapport de la diminution du travail de sortie par effet Schottky au travail de sortie d'un électron d'énergie donnée E_x. Pour $E_x = e\varphi$, on a $\xi = (e\mathscr{E})^{1/2}/\varphi$. La fonction $\Theta(\xi)$ existe toute calculée dans les tables et peut être représentée graphiquement (fig. 10.3). L'expression approchée de la fonction $\Theta(\xi)$ est voisine de celle d'une parabole: $\Theta(\xi) \approx 0{,}955 - 1{,}03\xi^2$. Elle n'est valable que pour des valeurs de l'argument lorsque ξ diffère notablement tant de zéro que de l'unité. C'est ainsi que dans l'intervalle $0{,}35 \leqslant \xi \leqslant 0{,}69$ cette expression détermine la fonction $\Theta(\xi)$ avec une erreur inférieure à 1 %. La diminution du travail de sortie par effet Schottky fait apparaître dans la formule

(10.6) donnant la transparence de la barrière un terme supplémentaire $\Theta(\xi)$ sous le signe de l'exponentielle:

$$D(\mathscr{E}, E_x) = \exp\left[-\frac{8\pi\sqrt{2m_e}}{3he}\frac{|E_x|^{3/2}}{\mathscr{E}}\Theta(\xi)\right]. \qquad (10.8)$$

On voit que pour des champs de faible intensité lorsque $\xi \to 0$, la correction de Nordheim est peu importante et la formule (10.8) se réduit à la formule (10.6). Pour $\xi \to 1$ ($\mathscr{E}_{cr} \to E_x^2/e^3$), $\Theta(\xi) \to 0$ et la transparence de la barrière $D(\mathscr{E}, E_x) \to 1$, c'est-à-dire que la barrière se trouve complètement éliminée par effet Schottky. Si $e\varphi = 4$ à 5 eV, ceci se produit pour $\mathscr{E}_{cr} \approx 10^{10}$ V/m.

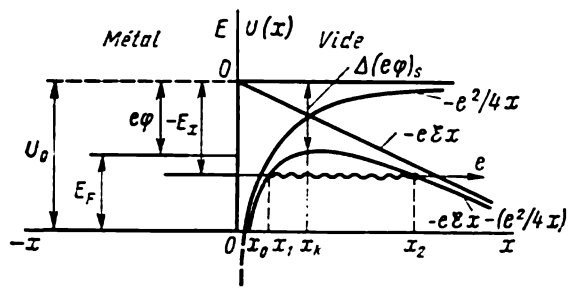


Fig. 10.2

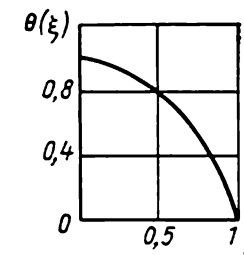


Fig. 10.3

En introduisant dans (10.2) les fonctions de Fermi-Dirac sous la forme explicite et l'expression (10.8) de la transparence de la barrière, on obtient

$$j_A(\mathscr{E}) = \frac{2e}{h^3 m_e}\int_0^\infty p_x\,dp_x \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} \times$$

$$\times \frac{\exp\left[-\frac{8\pi}{3}\frac{\sqrt{2m_e}}{he}\frac{|E_x|^{3/2}}{\mathscr{E}}\Theta\xi\right]dp_y\,dp_z}{\exp\{[(1/2m_e)(p_x^2+p_y^2+p_z^2)-E_F]/kT\}+1}. \qquad (10.9)$$

En développant l'expression à intégrer suivant les puissances du petit paramètre $(E_x - E_F)$ et en ne considérant que le cas des températures voisines du zéro absolu, on obtient pour la densité de courant d'émission de champ la formule fondamentale:

$$j_A(\mathscr{E}) \approx \frac{e^2\mathscr{E}^2}{8\pi h\varphi\vartheta(\xi)}\exp\left[-\frac{8\pi}{3}\frac{(2m_e)^{1/2}}{he}\frac{(e\varphi)^{3/2}}{\mathscr{E}}\Theta(\xi)\right], \qquad (10.10)$$

où $\vartheta(\xi) = \Theta(\xi) - (2\xi/3)(d\Theta(\xi)/d\xi)$.

Si l'on exprime $e\varphi$ en eV et l'intensité de champ électrique en V/cm, on obtient la densité de courant d'émission par champ en A/cm²:

$$j_A = 1{,}54 \cdot 10^{-6} \frac{\mathscr{E}^2}{\vartheta^2(\xi)\, e\varphi} \exp \times$$
$$\times \left[-\frac{6{,}83 \cdot 10^7 (e\varphi)^{3/2}}{\mathscr{E}} \Theta \left(\frac{3{,}79 \cdot 10^{-4} \mathscr{E}^{1/2}}{e\varphi} \right) \right]. \quad (10.11)$$

En tenant compte de l'expression (10.8) et en admettant de façon approchée que $\vartheta^2(\xi) = \Theta^2(\xi) = 1{,}1$, il est commode d'utiliser pour les calculs pratiques de la densité de courant d'émission par champ la formule suivante

$$j_A = 1{,}4 \cdot 10^{-6} (\mathscr{E}^2/e\varphi) \cdot 10^{4{,}39/\sqrt{e\varphi}} \cdot 10^{-2{,}82 \cdot 10^7 [(e\varphi^{3/2}/\mathscr{E})]}. \quad (10.12)$$

Pour $\mathscr{E} = 6 \cdot 10^7$ V/cm et $e\varphi = 4{,}5$ eV, la densité du courant j_A peut atteindre 10^7 A/cm².

La formule (10.11) est généralement représentée sous la forme $\ln (j_A/\mathscr{E}^2) = f(1/\mathscr{E})$ pour pouvoir la comparer avec les données expérimentales. Avec de telles coordonnées, la variation de l'émission de champ en fonction de l'intensité du champ électrique se traduit par une droite bien que l'exposant de l'exponentielle contienne la fonction de Nordheim qui varie fortement avec $\mathscr{E}$. Pourtant la présence de la fonction $\Theta(\mathscr{E})$ dans l'exponentielle n'influe pas de façon appréciable sur l'allure de la dépendance considérée vu que pour des intensités de champ utilisées dans les expériences cette fonction varie faiblement. L'écart de la fonction $\ln (j_A/\mathscr{E}^2) = f(1/\mathscr{E})$ par rapport à une droite dans le cas de très fortes intensités de champ électrique s'explique par l'influence de la charge d'espace due aux électrons émis par champ (fig. 10.4). Une charge d'espace négative de forte densité diminue l'intensité du champ près de la surface de l'émetteur et donc rend plus faible la variation du courant en fonction de la différence de potentiel V appliquée. La variation du courant d'émission de champ en fonction du travail de sortie $e\varphi$ qui découle de la théorie de Fowler-Nordheim est elle aussi en bon accord avec l'expérience. Cette dépendance se détermine essentiellement par le facteur $\varphi^{3/2}$ figurant dans l'exposant de l'exponentielle.

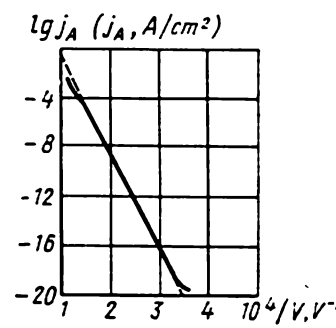


Fig. 10.4

Les formules de la *théorie de Fowler-Nordheim* indiquées ci-dessus correspondent au cas de $T = 0$ K. Lorsque la température s'élève, le spectre des électrons dans un métal s'élargit et le courant d'émission de champ commence à dépendre de la température parce que la

probabilité pour que les électrons thermiquement excités traversent la barrière de potentiel et occupent des niveaux situés au-dessus du niveau de Fermi devient plus grande. Murphy et Hood ont obtenu pour la densité de courant d'émission par champ électrique l'expression suivante qui tient compte de la température de l'émetteur:

$$j_A(T) = j_A(0)\, \pi y/\sin \pi y, \qquad (10.13)$$

où

$$y = \frac{4\pi \sqrt{2m_e}\, k \sqrt{e\varphi}\, \vartheta(\xi)}{he\mathscr{E}}\, T$$

(k étant la constante de Boltzmann).

Pour de faibles valeurs de T, le développement de $\sin \pi y$ en série donne

$$j_A(T) \approx j(0)\,[1 + (1/6)\,\pi^2 y^2]. \qquad (10.14)$$

Pour $\vartheta(\xi) = \vartheta(0{,}5) = 1{,}044$ on a $y \approx 9{,}22 \cdot 10^3 \sqrt{e\varphi}\,(T/\mathscr{E})$, où $e\varphi$ est exprimé en eV, $\mathscr{E}$, en V/cm et T, en K. En introduisant cette valeur de y dans (10.14) on obtient

$$j_A(T)/j_A(0) \approx 1 + 1{,}40 \cdot 10\ (e\varphi/\mathscr{E}^2)\, T^2. \qquad (10.15)$$

Ainsi, en première approximation, la variation du courant d'émission de champ avec la température suit une loi quadratique. La formule (10.15) détermine $j_A(T)$ à moins de 10 % près jusqu'à $j_A(T)/j_A(0) = 1{,}6$ et à moins de 1 % près pour $j_A(T)/j_A(0) = 1{,}18$. Le calcul effectué à l'aide de cette formule pour la température de l'azote liquide (77 K), par exemple, montre que le rapport $j_A(77)/j_A(0)$ n'excède pas 1,01. A la température ordinaire, la correction à introduire dans $j_A(0)$ ne dépasse pas 10 % (pour $e\varphi \geqslant 3$ eV et $j_A \geqslant 10^3$ A/cm²).

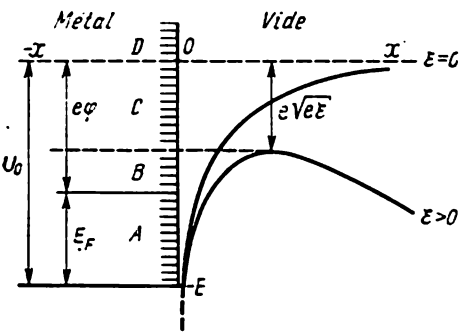


Fig. 10.5

Aux températures élevées, au courant d'émission de champ proprement dit, dû au mécanisme de franchissement de la barrière de potentiel par effet tunnel, s'ajoute le courant d'émission thermoélectronique constitué par des électrons dont l'énergie est suffisante pour franchir la barrière de potentiel de hauteur réduite par effet Schottky. La fig. 10.5 montre le spectre énergétique des électrons dans un métal, divisé pour plus de clarté en quatre régions: A, B, C

et D. Les électrons du groupe A peuvent être émis par émission de champ à toutes les températures, y compris pour $T = 0$ K. Les électrons du groupe B participent à l'émission de champ pour $T > 0$ K (on peut les appeler électrons d'émission thermoélectronique par champ). La sortie dans le vide des électrons du groupe C correspond à l'augmentation du courant d'émission thermoélectronique par effet Schottky. Enfin, les électrons du groupe D sortent dans le vide par le mécanisme d'émission thermoélectronique même pour $\mathcal{E} \approx 0$ (v. § 10.9).

Les énergies des électrons ayant quitté une cathode à émission par champ peuvent être étudiées à l'aide d'analyseurs à champ retardateur ou à déviation des électrons dans un champ électrique ou magnétique (v. chap. 2). Les électrons émis par champ sont au préalable accélérés par une différence de potentiel déterminée appliquée entre l'émetteur et l'électrode la plus proche (la grille par exemple) pour être dirigés ensuite dans le système analyseur. Les mesures montrent qu'à basse température la distribution des électrons émis par champ selon leur énergie se traduit par une courbe qui comporte un maximum dont la demi-largeur $\Delta E_{1/2}$ vaut quelques dixièmes d'électron-volt (le plus souvent $\Delta E_{1/2} \sim 0{,}15$ à $0{,}20$ eV), c'est-à-dire que la plus grande partie des électrons sont effectivement émis dans le vide par effet tunnel à partir des niveaux voisins du niveau de Fermi. Ces faits expérimentaux sont en bon accord avec les idées théoriques concernant le mécanisme de l'émission électronique par champ électrique à partir des surfaces pures de métaux.

La théorie de l'émission de champ que nous considérons ici est fondée sur l'utilisation des formules pour la transparence de la barrière de potentiel obtenues par la résolution de l'équation de Schrödinger à une dimension. Une telle approximation est justifiée si : 1) la surface de l'émetteur est un plan uniforme parfait ; 2) le modèle des électrons libres (modèle « gélée »), dans lequel la surface de Fermi dans l'espace des impulsions est une sphère (v. § 4.1), est applicable. Les émetteurs réels présentent une structure en gradins de hauteur égale à une ou plusieurs distances interatomiques et la structure des surfaces isoénergétiques de Fermi est pour la plupart des métaux bien complexe, nettement différente d'une sphère. En outre, un émetteur comportant une couche subatomique adsorbée dont les atomes ont tendance à se réunir en « ilots » se caractérise par un travail de sortie $e\varphi$ non uniforme, ce qui a pour effet de produire, près de sa surface, un champ dit de taches. La prise en compte des deux premiers facteurs permet de préciser dans une certaine mesure la théorie de l'émission électronique de champ par les métaux. Ces précisions concernent en particulier le spectre électronique et la variation du courant d'émission avec la température, mais elles ne sont pas assez importantes pour être discutées en détail.

Pour la mesure de l'émission de champ on se sert soit des appareils à symétrie cylindrique dans lesquels l'émetteur est constitué par un fil métallique très fin et l'anode par un cylindre qui l'en-

toure, soit des appareils dont l'émetteur est réalisé en forme d'une pointe de rayon de courbure de l'ordre de 0,01 à 1 μm. Dans ce dernier cas l'intensité du champ à la surface de la cathode dépend très faiblement de la géométrie de l'anode. Pour les calculs de $\mathcal{E}$, la forme de la pointe est généralement approchée par un paraboloïde, un hyperboloïde, un cône à extrémité sphérique, etc.

Si l'on dépose sur la surface d'un émetteur métallique une couche monoatomique d'un autre métal, le caractère de la barrière de potentiel due aux forces de l'image électrique reste inchangé, mais si la surface du métal est recouverte d'une couche d'un adsorbat non métallique, la forme de la barrière de potentiel peut se modifier fortement. Dans ce dernier cas, les électrons émis ont à passer par effet tunnel à travers l'atome adsorbé qui représente un puits de potentiel caractérisé par une collection de niveaux discrets propres. Ceci doit conduire à une modification du spectre énergétique de l'émission de champ et en particulier à l'apparition de pics de résonance correspondant à une augmentation de la probabilité de sortie, à partir du support métallique, des électrons dont les énergies sont égales à celles des niveaux libres dans le puits de potentiel atomique. C'est ainsi par exemple que l'adsorption de Cs par W a permis d'obtenir un spectre d'électrons d'émission de champ ayant une demi-largeur de 0,05 eV.

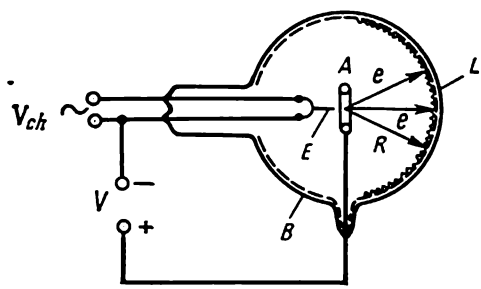


Fig. 10.6

Comme la forme des émetteurs à pointe réels diffère des modèles idéalisés susmentionnés, le calcul de l'intensité du champ est inévitablement entaché d'une erreur $\Delta\mathcal{E}/\mathcal{E}$. Le rapport $\Delta\mathcal{E}/\mathcal{E}$ peut généralement atteindre 10 à 30 %. En outre on doit tenir compte du fait que la surface réelle d'un émetteur peut présenter des saillies microscopiques à intensité du champ accrue. Dans le cas des émetteurs monocristallins, les valeurs locales de l'intensité de champ dépendent de la configuration du monocristal.

Si l'on place l'émetteur à pointe E et l'anode annulaire A au centre du ballon en verre B dont la surface intérieure conductrice porte une couche de substance luminescente L, on peut observer sur l'écran luminescent la répartition du courant d'émission de champ sur la surface de la pointe, répartition qui est due au travail de sortie différent des faces du monocristal $e\varphi_{(hkl)}$ ainsi qu'à des intensités locales différentes du champ électrique près de la surface des différentes faces (fig. 10.6). L'agrandissement d'un tel *projecteur électronique* proposé par Müller se détermine par le rapport R/r. R étant la distance entre l'émetteur et l'écran et r le rayon de la pointe.

C'est ainsi par exemple que pour $r = 0{,}1$ µm et $R = 10$ cm l'agrandissement atteint 10^6. Ceci incite à utiliser les projecteurs électroniques pour l'étude des phénomènes intervenant lors de l'adsorption par la surface des émetteurs de films de différentes substances. Insuffisant pour l'observation des atomes individuels, le pouvoir de résolution d'un tel appareil permet de voir sur l'écran des complexes atomiques éloignés l'un de l'autre et ayant des dimensions transversales de l'ordre de 100 nm et de mesurer les courants d'émission de champ à partir des faces distinctes de la pointe monocristalline. Pour V donnée, la brillance en un point de l'écran est d'autant plus grande que le pouvoir émissif de l'élément de la pointe qui est projeté sur ce point est plus élevé.

En 1951, Müller a proposé un *projecteur ionique* ayant un pouvoir de résolution de l'ordre de quelques angströms qui permet d'observer des molécules et atomes individuels sur la surface de l'émetteur. Le fonctionnement du projecteur ionique repose sur le phénomène d'ionisation superficielle des atomes (v. § 10.11) et son pouvoir de résolution plus élevé que celui d'un projecteur électronique s'explique par le fait que la longueur d'onde de de Broglie $\lambda_i = h/M_i\vartheta_i$ associée aux ions est beaucoup plus petite que celle associée aux électrons se déplaçant à la même vitesse.

Les cathodes en métal à émission par champ sont utilisées dans nombre d'appareils électroniques (cathodes des canons électroniques, cathodes de « démarrage » des appareils UHF, etc.).

Ces cathodes présentent les avantages suivants: 1) absence de chauffage et donc d'inertie; 2) densités très élevées de courant; 3) dimensions réduites permettant de réaliser des sources d'électrons pratiquement ponctuelles; 4) faible dispersion sur les énergies; 5) grande pente de la caractéristique courant-tension. Leur principal inconvénient est l'instabilité du courant d'émission due à l'adsorption des gaz résiduels lorsque le vide n'est pas suffisamment élevé et à la pulvérisation cathodique de la substance constituant l'émetteur. Ces facteurs provoquent une variation du travail de sortie de la cathode d'une part et une modification de son microrelief d'autre part. En outre, dans des champs forts et à une température suffisamment élevée pour un matériau donné de la cathode, on observe la migration des atomes de la substance elle-même sur la surface de la cathode, qui conduit à un changement de sa microgéométrie et donc à une variation de l'intensité de champ à la surface de l'émetteur. La réalisation d'un vide très poussé, l'utilisation de matériaux plus résistant au bombardement ionique, la réduction du flux d'ions tombant sur la cathode à l'aide de dispositifs spéciaux, tout cela permet d'obtenir un fonctionnement suffisamment stable des cathodes à émission par champ électrique.

A partir de l'expression (10.2) on peut obtenir une formule donnant la valeur limite de l'intensité de courant j_{Am} d'émission de champ par un métal. En posant la transparence de la barrière de potentiel $D = 1$ et en introduisant dans (10.2) la fonction de Fermi

f_F pour $p_x = p_y = p_z = p_F$, on obtient

$$j_{Am} = \frac{\pi e m_e E_F^2}{h^3} \approx 4{,}3 \cdot 10^9 E_F^2, \qquad (10.16)$$

où j_{Am} est la densité limite du courant d'émission de champ, en A/cm²; $E_F = p_F^2/2m_e$, l'énergie d'un électron au niveau de Fermi, en eV.

L'énergie E_F étant de l'ordre de quelques électrons-volts, la densité limite de courant d'émission de champ peut dépasser 10^{10} A/cm². Une densité si élevée est en principe possible du fait que la concentration des électrons dans la bande de conduction d'un métal se situe au niveau de 10^{22} à 10^{23} cm³. La cause principale qui limite la densité du courant d'émission de champ est la destruction thermique de l'émetteur par son propre courant. En pratique, la valeur de j_{Am} dépend de la durée de circulation du courant d'émission (de la durée de l'impulsion de tension anodique) et est comprise entre 10^7 et 10^9 A/cm².

Emission de champ par les semi-conducteurs. — A la différence d'un métal, un semi-conducteur représente une cathode à émission par champ, dont la concentration des électrons dans la bande de conduction est nettement limitée. Ceci prédétermine les particularités de l'émission de champ par les semi-conducteurs: 1) densités de courant limites sensiblement moins élevées que dans les métaux; 2) caractéristiques courant-tension non linéaires $\lg i_A = f(1/V)$; 3) spectre d'électrons émis plus large que dans les métaux; 4) dépendance de la forme de l'impulsion de courant envers l'amplitude et la durée de l'impulsion de tension anodique lorsque l'émission de champ est excitée par impulsions (effets de relaxation); 5) thermosensibilité et photosensibilité du courant d'émission.

Un champ électrique extérieur pénètre dans un semi-conducteur à une profondeur déterminée par le rayon d'écran de Debye dont l'expression dans le système SI est $r_D = (\varepsilon_r \varepsilon_0 kT/2e^2 n)^{1/2}$, n étant la concentration des électrons. Cette pénétration du champ a pour effet de provoquer une courbure des bandes d'énergies. Par suite de cette courbure, la concentration des électrons augmente, sur la longueur de ce rayon, dans la bande de conduction et aux niveaux donneurs. Ceci prédétermine à son tour l'apparition d'une couche superficielle de charge d'espace électronique qui « intercepte » les lignes de force du champ électrique extérieur. Dans le cas d'un champ fort, le gaz électronique se trouvant dans la bande de conduction près de la surface du semi-conducteur peut devenir dégénéré (v. §§ 5.3 et 8.5), si le bas de la bande de conduction se trouve, par suite de l'incurvation des bandes, en dessous du niveau de Fermi (fig. 10.7). Le processus de passage par effet tunnel des électrons de la couche de charge d'espace dans le vide à travers la barrière de potentiel ne diffère en rien du processus d'émission de champ par les métaux. Cependant, à la différence des métaux, les électrons de la bande de valence d'un semi-

conducteur peuvent eux aussi être émis. Une autre différence réside en ce que le courant d'émission peut passer à « saturation » lorsque la tension est suffisamment élevée. Ceci a lieu dans le cas où la vitesse d'arrivée des électrons venant des régions profondes de l'échantillon vers la surface n'est suffisante que pour compenser les électrons qui passent de la couche superficielle de la charge d'espace dans le vide. Il est évident que la caractéristique courant-tension comportera un « plateau » (fig. 10.8), c'est-à-dire que l'augmentation de la tension anodique sera sans effet sur la valeur du courant d'émission tant qu'une nouvelle source d'électrons ne sera mise en jeu. Une telle source complémentaire d'électrons venant de l'intérieur du semi-conducteur vers sa surface peut être constituée par l'*ionisation par choc* des électrons de la bande de valence et l'*auto-ionisation* des électrons occupant les niveaux donneurs. Ces effets sont responsables de la croissance rapide du courant d'émission de champ qui précède la destruction thermique de la cathode.

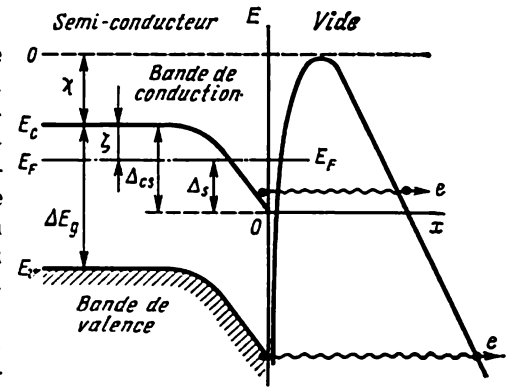


Fig. 10.7

Les caractéristiques courant-tension obtenues par voie expérimentale pour des semi-conducteurs de type *p* et pour des échantillons à forte résistivité de semi-conducteurs de type *n* sont effectivement non linéaires. Tracées en coordonnées $\lg i_A = f(1/V)$, elles présentent trois parties caractéristiques: *1*, une partie linéaire qui se décrit bien par la formule de Fowler-Nordheim; *2*, une partie correspondant à la saturation; *3*, une région de brusque croissance du courant d'émission due à la multiplication des électrons au sein de l'émetteur.

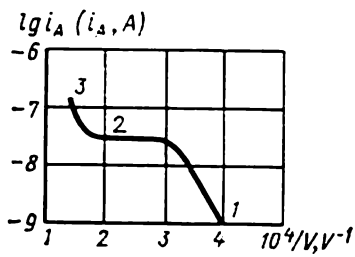


Fig. 10.8

La théorie de l'émission de champ développée par Fowler-Nordheim est en fait une *approximation du courant nul*. Ceci signifie que le courant d'émission ne constitue qu'une petite partie du courant total d'électrons qui viennent frapper la barrière de potentiel. Pour les métaux, cette approximation est justifiée jusqu'à la région des champs très forts y comprise. Dans les semi-conducteurs la différence entre le courant de dérive des électrons se dirigeant vers la surface

et le courant de diffusion quittant la surface peut être de l'ordre de grandeur du courant d'électrons émis dans le vide.

Une vitesse limitée d'arrivée des électrons de l'intérieur vers la surface du semi-conducteur est la principale cause qui fait apparaître une région de saturation dans la caractéristique courant-tension des deux types indiqués de semi-conducteurs. Dans ces conditions on observe plusieurs processus liés l'un à l'autre: 1) la concentration des électrons dans la couche superficielle diminue; 2) la profondeur de pénétration du champ extérieur dans l'émetteur augmente; 3) la chute de tension dans la résistance volumique du semi-conducteur s'accroît; 4) la géométrie et la valeur de l'intensité du champ près de la surface de l'émetteur se modifient. La croissance de la chute de tension dans l'échantillon provoque à son tour une augmentation de l'énergie moyenne des électrons, c'est-à-dire un échauffement du gaz électronique. Si l'affinité électronique du cristal (v. § 9.6) n'est pas grande ($\chi \leqslant 0{,}5$ eV), l'apparition d'électrons chauds peut porter la transparence de la barrière de potentiel à sa valeur limite, de sorte que le courant d'émission cessera de croître tant que l'ionisation par choc ne provoquera une multiplication intense des électrons. Dans des échantillons à forte affinité électronique ($\chi \geqslant 3$ à 4 eV) et à faible largeur de la bande interdite ($\Delta E_g \leqslant 1$ eV), l'échauffement du gaz électronique par le champ interne ne donne pas lieu à une émission appréciable par dessus la barrière, car la fonction de distribution des électrons selon leur énergie ne peut pas avoir une « queue » dans la région des énergies $E > \Delta E_g$ par suite du processus d'ionisation par choc des électrons chauds de la bande de valence.

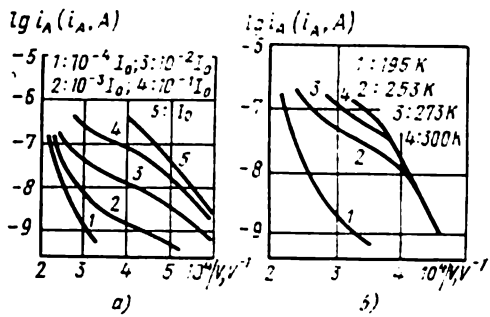


Fig. 10.9

Une élévation de la concentration des électrons au sein d'un semi-conducteur à forte résistivité, sous l'effet d'un rayonnement lumineux par exemple, fait croître le courant d'émission. Dans ce cas l'accroissement du courant dans la région du « plateau » de la caractéristique courant-tension (fig. 10.9, *a*) est proportionnel à l'intensité I_0 de la lumière reçue (I_0 croît de la courbe *1* vers la courbe *5*). Quant à la caractéristique spectrale du courant d'émission de champ i_A (ν), elle se confond pratiquement avec celle de la photoconductivité (v. § 9.7). L'émission de champ à partir d'un semi-conducteur soumis à un rayonnement lumineux est une émission combinée appelée *émission photoélectronique de champ*.

Généralement une élévation de la température de la cathode fait croître le courant d'émission par suite de l'augmentation de la concentration des électrons dans la bande de conduction (fig. 10.9, *b*).

C'est seulement pour des échantillons à faible résistivité (pour le silicium de type n par exemple), lorsque le gaz électronique est fortement dégénéré, que le courant d'émission ne varie pas avec la température ou varie par suite d'une variation du travail de sortie effectif du semi-conducteur. Dans de tels cas l'illumination des échantillons n'influe ni sur la valeur du courant d'émission de champ, ni sur l'allure de la caractéristique courant-tension. Comme il a été établi au § 8.5, la dégénérescence du gaz électronique a lieu lorsque le niveau de Fermi se trouve à l'intérieur de la bande de conduction. La distance énergétique Δ_s (fig. 10.7) entre le bas de la bande de conduction et le niveau de Fermi caractérise le degré de dégénérescence du gaz électronique dans la couche superficielle d'un émetteur semi-conducteur.

En résolvant l'équation de Poisson pour des conditions aux limites données, on peut déterminer la valeur de Δ_{cs} qui caractérise la courbure des bandes: $\Delta_{cs} = \Delta_s + \zeta$. La densité de courant d'émission de champ dans la partie rectiligne de la caractéristique courant-tension se calcule, de même que pour un métal, à partir de l'expression (10.16) en y portant la fonction de Fermi $f_F(E)$ compte tenu de la valeur trouvée de Δ_{cs} (fig. 10.7). Dans le cas général la fonction de distribution tenant compte de la courbure des bandes est de la forme

$$f_F(E) = \left[1 + \exp\left(\frac{E + \zeta + \Delta_{cs}}{kT}\right)\right]^{-1}, \qquad (10.17)$$

où E est l'énergie d'un électron comptée à partir du bas de la bande de conduction ; ζ, la distance énergétique entre le niveau de Fermi et le bas de la bande de conduction à l'intérieur du semi-conducteur ($\zeta > 0$) ; le niveau de Fermi est considéré comme inchangé jusqu'à la surface du semi-conducteur lors de la courbure des bandes.

En l'absence de dégénérescence (cas d'une faible pénétration du champ) la densité de courant d'émission de champ par un semi-conducteur a pour expression

$$j_A = en_\infty \exp\left(\frac{\Delta_{cs}}{kT}\right)\left(\frac{kT}{2\pi m_e}\right)^{1/2} \exp\left\{-\frac{8\sqrt{2}\pi m_e^{1/2}\chi^{3/2}}{3he\mathscr{E}} \times \right.$$
$$\left. \times\, \Theta\left[\left(\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 1}\right)^{1/2} \frac{e^{3/2}\mathscr{E}^{1/2}}{\chi}\right]\right\}, \qquad (10.18)$$

où n_∞ est la concentration des électrons au sein du semi-conducteur ; Δ_{cs}, la distance énergétique entre les positions du bas de la bande de conduction au sein du semi-conducteur et sur sa surface ; ε_r la permittivité relative du semi-conducteur.

Cette formule comprend la masse m_e d'un électron libre bien qu'une étude plus rigoureuse exige de tenir compte de la structure complexe des bandes et de faire intervenir la masse effective. Mais las corrections liées à cette imprécision sont généralement peu importantes. L'expression (10.18) montre que la fonction de Nordheim

$\theta(\mathscr{E})$ figurant sous le signe d'exponentielle diffère de la fonction analogue pour les métaux par le facteur qui dépend de la permittivité relative de l'émetteur ε_r. Pour un émetteur semi-conducteur, le travail de sortie $e\varphi$ est remplacé par l'affinité électronique χ. Le facteur $n_\infty \exp(\Delta_{cs}/kT)$ représente la formule de Boltzmann pour la concentration des électrons dans la couche superficielle. Il est évident qu'une telle définition n'est admissible que dans le cas où la circulation du courant d'émission de champ n'affecte pratiquement pas la distribution d'équilibre thermodynamique des électrons selon les énergies (« approximation du courant nul »).

La formule théorique donnant la densité de courant d'émission de champ par un semi-conducteur dégénéré est très compliquée et donc ne saurait trouver place ici.

L'étude de la distribution énergétique des électrons d'émission de champ à partir des semi-conducteurs montre que la source d'une telle émission peut être constituée non seulement par la bande de conduction mais également par la bande de valence. Si les conditions d'émission sont à peu près identiques pour les deux bandes, le spectre des électrons émis doit comporter deux pics séparés par une distance égale à la largeur de la bande interdite ΔE_g. En effet, les expériences effectuées sur le silicium de type n ont permis d'obtenir des spectres à « deux bosses » dont les maximums sont distants l'un de l'autre de $\Delta E_g = 1{,}1$ eV (fig. 10.10). Dans le cas du silicium de type p, lorsque l'émission de champ n'a lieu qu'à partir de la bande de valence, la courbe de distribution énergétique des électrons émis présente un seul maximum dont la largeur augmente, comme le montre la théorie, avec la tension anodique. Dans le cas de l'émission d'électrons à partir de la bande de conduction, l'élargissement du spectre avec l'intensité de champ $\mathscr{E}$ est lié à l'émission d'électrons chauds (v. § 10.4). La demi-largeur du spectre augmente également avec la température, car une élévation de la température conduit à une plus forte probabilité d'occupation par les électrons des états d'énergie situés au-dessus du bas de la bande de conduction (absence de dégénérescence) ou au-dessus du niveau de Fermi (présence de dégénérescence). L'élargissement des spectres d'énergies des électrons d'émission de champ ne s'observe que lorsque la caractéristique courant-tension cesse d'être linéaire et il y a une corrélation bien déterminée entre l'augmentation de la demi-largeur du spectre et la croissance de la chute de tension dans l'émetteur. Pour une largeur du spectre ΔE supérieure à la largeur de la bande interdite on observe une brusque croissance du courant d'émission de champ (région *3* de la caractéristique courant-tension sur la fig. 10.8) liée à l'ionisa-

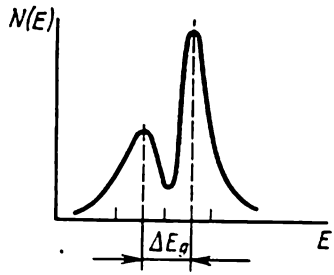


Fig. 10.10

tion par choc. Dans certains cas (pour le germanium par exemple) on a observé dans le spectre des électrons d'émission de champ des pics additionnels que l'on a interprétés comme une émission de champ à partir des états de surface.

Le processus d'émission d'électrons par effet tunnel est pratiquement dépourvu d'inertie, mais l'établissement de l'équilibre entre les courants de diffusion et de dérive lors de la circulation d'un courant d'émission de champ dans un semi-conducteur se caractérise par une valeur finie du temps de relaxation. C'est pourquoi dans les cathodes à émission de champ il se produit des phénomènes transitoires lorsque la tension anodique est appliquée par impulsions dans les régions *2* et *3* de la caractéristique courant-tension de la fig. 10.8. Dans la région *1*, le courant d'émission de champ est indépendant du temps. Dans la région *2* il décroît, et dans la région *3* il croît pendant l'impulsion si la tension anodique est constante. Un tel comportement du courant d'émission de champ s'explique par les processus de peuplement et de dépeuplement des centres de capture des électrons dans la charge d'espace superficielle ainsi que par le peuplement et le dépeuplement des états de surface. Un dépeuplement progressif de ces centres fait décroître le courant, alors qu'à l'instant d'application du champ la libération des électrons piégés augmente le courant d'émission de champ. La croissance du courant dans la région *3* est liée à la multiplication des électrons dans un champ interne intense. Les effets résiduels (d'hystérésis) qui se manifestent à la suppression et à la réapplication du champ ou à l'illumination de l'émetteur sont liés à l'inertie que présente le processus de modification de la région de charge d'espace du fait que le remplissage des pièges à électrons exige un temps fini. Les temps de relaxation du courant dépendent de la concentration des pièges dans l'échantillon, de sa température et de la tension appliquée à l'émetteur. Pour des échantillons de Ge et de Si à forte résistivité, les temps de relaxation varient de $\tau \lesssim 10^{-5}$ s à $\tau \approx 10^{-3}$ s selon la concentration des pièges.

L'intérêt pratique des cathodes semi-conductrices à émission de champ réside dans la possibilité d'obtenir au régime de déplétion électronique (région *2* de la caractéristique courant-tension) une émission de champ stationnaire pour un vide pas trop élevé ($p \sim 10^{-4}$ Pa) pendant de longs intervalles de temps (jusqu'à plusieurs centaines d'heures). C'est ainsi par exemple qu'avec le silicium de type *n* on a obtenu une densité stationnaire du courant d'émission de champ jusqu'à 10^4 A/cm^2.

§ 10.3. Emission électronique explosive

L'*émission électronique explosive* est un genre particulier d'émission d'électrons par effet tunnel dans le vide à partir des métaux et des semi-conducteurs. Cette émission a été mise en évidence pour la première fois lors de l'étude du perçage du vide dans la gamme d'im-

pulsions nanoseconde de haute tension ainsi que dans les expériences sur l'émission de champ pour des densités limites de courant dans la gamme de microsecondes (Messiats, Fourcey et al., 1971). Il a été constaté qu'à un certain instant t_r l'émetteur à pointe à émission par champ était détruit par le courant d'émission propre et que cette destruction s'accompagnait d'une brusque augmentation (de 2 ou 3 ordres de grandeur) du courant à travers l'intervalle de vide (fig. 10.11).

Le temps t_r qui s'écoule entre l'instant d'application de l'impulsion de tension (le temps de montée des impulsions utilisées était de l'ordre de 1 ns) et l'explosion de la pointe dépend de l'intensité de courant d'émission j_A et de l'intensité de champ électrique $\mathscr{E}$

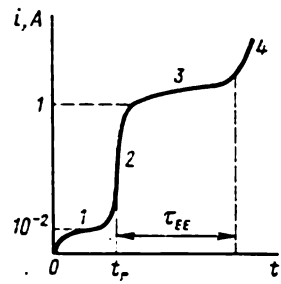


Fig. 10.11

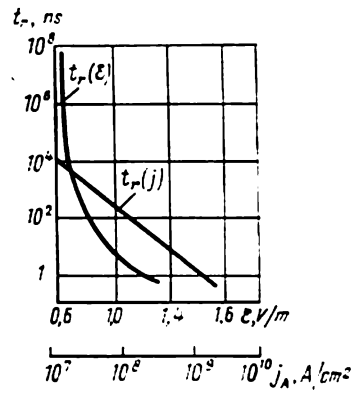


Fig. 10.12

(fig. 10.12). Lorsque l'intensité de champ électrique $\mathscr{E}$ augmente, le temps de retard t_r à l'apparition du courant d'émission explosive diminue brusquement de telle sorte que le produit $j_A^2 t_r$ reste à peu près constant et égal à $\sim 4 \cdot 10^9$ $(A^2 \cdot s)/cm^4$. Comme le montre la fig. 10.11, la variation du courant électronique dans le temps lors de l'explosion de la pointe s'effectue en plusieurs étapes: *1*, croissance lente du courant; *2*, croissance rapide du courant; *3*, état quasi stationnaire; *4*, passage à l'arc dans le vide: une brusque augmentation de la conductance de l'espace cathode-anode. Le courant d'émission explosive i_{EE} dans la région quasi stationnaire *3* dépend fortement (d'après certaines données, suivant une loi exponentielle) de la densité j_A du courant provoquant l'explosion de la pointe. En effet, plus forte est j_A, plus grand est le nombre de microsaillies qui peuvent exploser et plus intenses seront les explosions.

Le mécanisme de l'émission explosive est le suivant: l'explosion de l'émetteur à pointe (ou des saillies microscopiques d'une cathode plate en contact avec le vide) fait apparaître près de la surface de la cathode un dense amas de plasma qui produit à son tour, par suite d'une séparation rapide de ses charges, une forte charge d'espace

positive près de la surface de la cathode, cette charge constituant une source de champ supplémentaire. Ainsi la croissance du courant sur la partie *2* ($t > t_r$) est liée à l'émission de champ de la charge d'espace. La durée limite de l'impulsion de courant d'émission explosive τ_{EE} se détermine par la vitesse de séparation des charges du plasma v_{pl} et par la distance d entre la cathode et l'anode: $\tau_{EE} \approx \approx d/v_{pl}$. Pour $v_{pl} \approx (2 \text{ à } 3) \cdot 10^4$ m·s^{-1} et d de quelques dixièmes de centimètre la valeur de τ_{EE} se mesure par quelques dixièmes de microseconde.

Dans certaines expériences faisant appel à des oscillographes très rapides et aux appareils d'optique électronique à haute résolution on a réussi à établir que l'instant t_r de croissance du courant sur la partie *2* coïncide avec l'apparition à la surface de la cathode d'amas de plasma lumineux (« flammes cathodiques ») qui s'élargissent avec

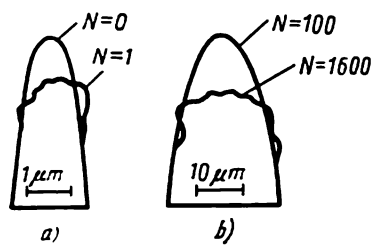


Fig. 10.13

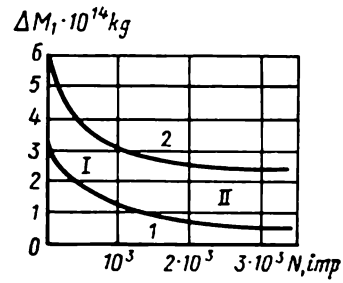


Fig. 10.14

une vitesse d'environ $2 \cdot 10^4$ m/s faiblement dépendante de la tension anodique. Avant que la « flamme cathodique » n'atteigne l'anode, une « flamme anodique » résultant du bombardement de l'anode par un flux intense d'électrons rapides commence à se déplacer à sa rencontre.

L'explosion de la pointe entraîne une consommation du matériau de la cathode, c'est-à-dire un changement irréversible de son état. Néanmoins, les valeurs des courants d'émission explosive se répètent assez bien d'une impulsion à l'autre du fait que la quantité du matériau consommée à chaque explosion est très petite. Lorsque le champ régnant à la surface de la cathode est suffisamment fort, il se produit une autoreproduction des centres émetteurs. De tels centres sont représentés par des pointes submicroscopiques qui apparaissent sur la surface lors de la condensation du matériau après l'explosion ou sont extraites par le champ de la phase liquide de l'émetteur fondu par son propre courant d'émission de champ (fig. 10.13). La masse du métal perdue par la cathode peut être déterminée d'après les microphotographies de la pointe prises avant et après l'explosion. La fig. 10.13 montre les profils de la pointe après N claquages. Ces profils sont obtenus pour une pointe de molybdène

pour des impulsions de tension anodique de 10 ns et de 30 kV, pour deux valeurs de la distance cathode-anode: 3,5 mm (*a*) et 1 mm (*b*). On voit que le rayon r de la pointe augmente avec le nombre de mises sous tension. A chaque nouvelle explosion un nouveau système de saillies microscopiques se forme sur la surface de la cathode. La variation de la quantité ΔM_1 du matériau perdu par la cathode pendant une impulsion en fonction du nombre N de mises sous tension est montrée sur la fig. 10.14 (la courbe *1* se rapporte au cuivre, la courbe *2* au molybdène). On voit que l'érosion de la cathode est plus faible pour un matériau à plus haute conductibilité et que la principale diminution de la masse ΔM_1 a lieu pour de faibles valeurs de N (région *I*), après quoi cette valeur se stabilise (région *II*). Le rayon r du sommet de la cathode atteint dans ce cas une valeur de l'ordre de 10 μm. Dans la région *II*, la valeur de ΔM_1 est voisine de la masse perdue par explosion dans le cas du perçage du vide entre les électrodes planes. Pour une densité de courant $j_{EE} = 3 \cdot 10^7$ à $4 \cdot 10^8$ A/cm² et $d = 0{,}3$ à 1 mm, une cathode en molybdène perd (2 à 6)$\cdot 10^{-8}$ kg/C. La masse ΔM_1 ne dépasse pas $\sim 10^{-14}$ kg. Dans le cas d'une pointe en tungstène, pour $j_{EE} \approx 10^9$ A/cm² et une durée de l'impulsion de tension anodique de l'ordre de 10^{-8} s, la valeur moyenne de la masse ΔM_1 est comprise entre 10^{-13} et 10^{-11} kg suivant le rayon de la pointe et les conditions dans lesquelles s'effectue l'explosion.

Lors de l'émission explosive l'intensité de champ près de la cathode est d'au moins $5 \cdot 10^9$ V/m, alors que la densité de courant j_{EE} est de l'ordre de 10^7 A/cm², ce qui est inférieur à la valeur limite de la densité de courant d'émission de champ ($j_{Am} \approx 10^9$ A/cm²). Pourtant la valeur totale du courant i_{EE} prélevé à la cathode lors de l'émission explosive peut être supérieure de deux ordres de grandeur au courant d'émission de champ. Ceci tient à la plus grande surface émissive qui se détermine par la région de la cathode en contact avec la couche de plasma. Le spectre énergétique des électrons d'émission explosive est plus large que celui des électrons d'émission de champ, ce qui s'explique par l'interaction des électrons émis par champ avec la couche de plasma dense. Les sources d'émission explosive peuvent être constituées non seulement par des pointes métalliques mais également par des pointes semi-conductrices (Ge, Si et autres) ainsi que par des cathodes métalliques liquides. Dans ce dernier cas on peut créer artificiellement sur la surface d'un métal liquide (gallium, par exemple) des hétérogénéités microscopiques de dimensions contrôlables. On y arrive en excitant sur la surface du liquide des ondes stationnaires à l'aide d'un cristal piézo-électrique oscillant à une fréquence de l'ordre de 10 MHz. Les cathodes liquides permettent d'obtenir des courants d'émission explosive jusqu'à 10^3 A avec une reproductibilité meilleure que 5 %. On utilise également des cathodes dans lesquelles la décharge provoquant l'émission explosive se propage sur la surface d'un diélectrique recouvert de grille métallique.

Ainsi, l'émission explosive n'est autre que l'émission par champ d'impulsions d'électrons à travers un nuage de plasma qui entoure la cathode, dont la production nécessite l'explosion des pointes microscopiques par le propre courant d'émission de champ. Le mécanisme de l'émission explosive est donc celui de l'émission de champ qui se développe en deux étapes: initiale et finale. Si la tension anodique s'élève indéfiniment, l'émission de champ se transforme toujours en émission explosive. Les cathodes à émission explosive fonctionnent généralement pour des tensions allant de quelques dizaines de kilovolts à plusieurs dizaines de mégavolts et pour des impulsions de durée de l'ordre de la nanoseconde. Comme la déionisation du plasma et la formation de nouvelles saillies microscopiques exigent un certain temps, les cathodes à émission explosive ne peuvent fonctionner qu'en régime de mise sous tension unique ou de faible fréquence de répétition. Elles sont généralement utilisées, en forme de cathodes à plusieurs pointes, pour l'obtention de forts courants dans les accélérateurs d'électrons pulsés, dans les tubes à rayons X, dans des lasers à gaz de grande puissance ainsi que pour la production de faisceaux électroniques puissants dans les installations de fusion thermonucléaire contrôlée.

§ 10.4. Emission d'électrons chauds par des couches diélectriques minces sur support métallique, par des structures métal-diélectrique-métal et semi-conducteur-métal

Emission d'électrons par des couches diélectriques minces dans un champ électrique fort. — Un champ électrique intense, suffisant pour faire apparaître une émission appréciable d'électrons par effet tunnel est généralement produit près de la surface d'un métal soit par une forte différence de potentiel appliquée entre une cathode à pointe et l'anode (émission de champ), soit par une charge d'espace des ions positifs contenus dans la couche de plasma enveloppant la surface de la cathode (émission explosive). Il existe encore un procédé permettant de créer un champ intense, à savoir l'utilisation de couches diélectriques minces portées sur un support métallique. En portant la surface de diélectrique à un potentiel positif de plusieurs dizaines ou même centaines de volts, on peut obtenir à la surface du support métallique, pour une faible épaisseur de la couche ($L \lesssim 1\mu m$), des intensités de champ $\mathcal{E}$ atteignant 10^8 à 10^9 V/m. Une charge positive peut être induite sur la surface libre d'un diélectrique à l'aide de l'émission électronique secondaire avec un taux $\sigma > 1$ (v. § 10.8), d'un faisceau ionique (dépôt d'ions sur la surface) ou de l'émission photoélectronique (v. § 10.7). Un champ électrique fort peut également s'obtenir dans un système de type « sandwich », en portant sur la surface d'un diélectrique une grille métallique (système MDG) ou en déposant par évaporation une mince couche de métal transparente aux électrons (système MDM). Dans un sys-

tème semi-conducteur-métal connu sous le nom de diode à barrière ou de diode Schottky, on peut assurer l'émission d'électrons dans le vide si l'on réduit le travail de sortie du métal à une valeur inférieure à la hauteur de la barrière de potentiel de contact. Dans ce cas, les électrons chauds ayant traversé la barrière peuvent quitter l'émetteur si l'épaisseur de la couche métallique est inférieure à leur libre parcours. Les électrons peuvent également être émis par effet tunnel quantique à partir du semi-conducteur dans le métal à travers la barrière de potentiel au contact de ces corps.

Commençons par étudier l'émission d'électrons par une mince couche diélectrique portée sur un support métallique et chargée positivement. Comme il a été indiqué ci-dessus, cette couche peut

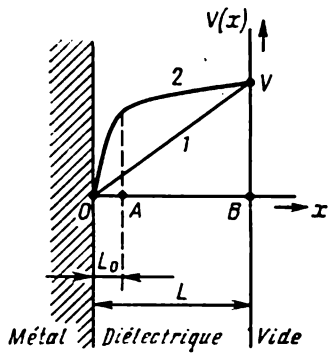


Fig. 10.15

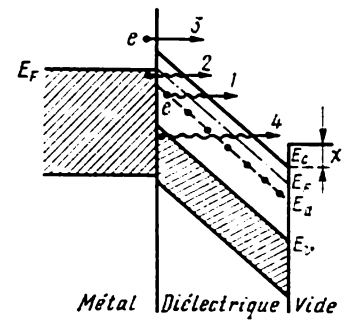


Fig. 10.16

être chargée, par exemple, au moyen d'un bombardement électronique avec un taux d'émission électronique secondaire $\sigma > 1$. L'arrachement d'électrons de préférence à la couche superficielle de la cible conduit à l'accumulation de la charge positive dans cette couche. L'émission d'électrons à partir d'un film diélectrique (couche de Al_2O_3 déposée sur un support d'aluminium et recouverte d'un film de Cs_2O) a été observée pour la première fois par Malter (1936) et a reçu le nom d'*émission de Malter* ou d'*effet Malter*. On a constaté par la suite que cette émission peut avoir lieu à partir de nombreuses autres couches diélectriques (B_2O_3, KCl, MgO, quartz, mica, etc.) déposées par différents procédés sur la surface d'un métal (Ni, Al, Ta, Cr, Cu et autres). L'épaisseur L des couches diélectriques se situe généralement entre 10^{-7} et 10^{-5} m. Le potentiel V de la surface est dans ce cas de 10 à 100 V.

La charge superficielle positive et son image électrique dans le support métallique engendrent dans la couche diélectrique un champ électrique dont la valeur moyenne de l'intensité $\langle \mathcal{E} \rangle = V/L \approx 10^7$ à 10^8 V/m (courbe *1* de la fig. 10.15). Le champ d'une telle intensité est insuffisant pour assurer une émission de champ des électrons du métal dans le diélectrique. Cependant il rend possible l'auto-ionisa-

tion (ou l'ionisation électrostatique) des impuretés donatrices (flèche *1* de la fig. 10.16) qui conduit à l'apparition d'une charge d'espace positive. L'accumulation de telles impuretés et donc de la charge d'espace des impuretés ionisées dans la région du diélectrique en contact avec le métal peut provoquer une redistribution du champ dans la couche diélectrique (courbe *2* de la fig. 10.15). La plus grande partie de la tension appliquée chutera alors dans la région de contact *OA* (couche d'épaisseur $L_0 \approx 0{,}1$ μm), l'intensité de champ atteindra une valeur de $\mathscr{E} \approx 5 \cdot 10^9$ V/m, c'est-à-dire que seront réalisées les conditions nécessaires pour l'émission d'électrons par effet tunnel du métal dans le diélectrique (flèche *2* de la fig. 10.16). Une telle intensité de champ excède les tensions de claquage pour la plupart des diélectriques mais on sait que pour $L < 10^{-7}$m, les valeurs de claquage de l'intensité de champ accusent une brusque croissance (*effet de croissance de la rigidité diélectrique*), c'est-à-dire que des couches très minces sont capables de supporter des champs d'intensité supérieure à celle de claquage [1]. La redistribution du champ dans le diélectrique due à l'apparition de la charge d'espace prend un certain temps pour la formation de cette charge. C'est ce qui détermine probablement l'inertie que présente l'établissement du courant d'émission de Malter.

Le passage du courant d'émission de champ à travers le diélectrique accélère les électrons dans la couche, c'est-à-dire fait apparaître des électrons dont l'énergie est suffisante pour assurer l'ionisation par choc dans la bande de valence. Il en résulte également une augmentation de la charge d'espace. En outre on doit tenir compte du fait que la surface du métal sur laquelle on dépose une couche diélectrique n'est pas parfaitement lisse. Les bosses et les saillies du type de pointes microscopiques que présente la surface amplifient l'intensité locale du champ de h_s/r fois, où h_s est la hauteur de la saillie, r, le rayon de courbure de son extrémité. Une surface métallique plane rugueuse se caractérise par une distribution statistique des saillies microscopiques selon la valeur de h_s/r.

La mesure des spectres électroniques de l'émission de Malter montre qu'ils comportent des groupes d'électrons émis par effet tunnel à partir du métal et accélérés par la différence de potentiel totale V dans la couche diélectrique. Il est évident que ces électrons traversent la couche diélectrique sans subir des collisions et ne sont pas captés par la charge d'espace positive, si bien que la surface reste chargée positivement. Un autre groupe renferme des électrons lents qui peuvent être piégés à la surface. Ces derniers sont créés par suite de la diffusion des électrons rapides au sein de la couche. Les électrons rapides peuvent également faire naître des électrons secondaires vrais dans la région de contact diélectrique-vide. Si un équilibre s'établit entre le nombre d'électrons lents captés par la charge

[1] Cet effet tient à ce que pour de petites épaisseurs L les électrons ne peuvent pas acquérir dans le champ l'énergie $e\mathscr{E}L$ nécessaire pour déclencher le processus d'ionisation par choc.

superficielle positive et le nombre d'électrons secondaires vrais qui quittent la surface, la charge superficielle est automatiquement entretenue par le courant d'émission. Dans ces cas l'émission de Malter subsiste longtemps même après la suppression du faisceau d'électrons primaires qui chargent le film par l'émission électronique secondaire. Une élévation de la température de l'émetteur peut provoquer, en plus de l'émission de champ, l'émission thermoélectronique à partir du métal dans le diélectrique (flèche *3* de la fig. 10.16) et, dans des champs suffisamment forts, les passages par effet tunnel des électrons de la bande de valence du diélectrique dans la bande de conduction (flèche *4* de la fig. 10.16).

Jusqu'ici la couche diélectrique a été considérée comme continue. Or, les couches diélectriques réelles obtenues par pulvérisation peuvent présenter une structure poreuse. Les couches à grand volume des pores (jusqu'à 90 % et plus de volume total) peuvent s'obtenir par exemple par dépôt de « flocons » de MgO sur un support, en brûlant Mg dans l'air atmosphérique ou en déposant par pulvérisation des films alcalino-halogénés (KCl, NaCl, CsI et autres) en atmosphère de gaz inerte (Ar par exemple) à une pression d'environ 100 Pa.

Dans un diélectrique poreux le courant peut croître en avalanche par suite d'une multiplication des électrons dans les pores par émission électronique secondaire. Lors de son déplacement dans les pores, un électron peut être accéléré par le champ régnant dans le film jusqu'à une énergie suffisante pour arracher en moyenne plus d'un électron secondaire ($\sigma > 1$). Ces électrons sont accélérés à leur tour par le champ et produisent des électrons « tertiaires », et ainsi de suite. La charge positive qui se forme sur les parois estneutralisée par le départ des trous vers le support à travers la masse du diélectrique. La recombinaison des trous et des électrons provoque une luminescence qui accompagne l'émission électrostatique d'électrons à partir des diélectriques poreux. Les photons d'émission de recombinaison, qui viennent frapper le support, peuvent provoquer un effet photoélectrique, c'est-à-dire créer des électrons « germes » nécessaires au développement de nouvelles avalanches dans la couche. Lorsque des relations déterminées entre le rendement quantique de l'effet photo-électrique Y, la probabilité d'émission de recombinaison d'un photon w_r et le nombre moyen de paires électron-trou $\langle\delta\rangle$ créés dans la couche par un électron germe sont réalisées, un régime d'émission stationnaire auto-entretenue peut s'établir dans le système. Il est évident que ceci a lieu si $Yw_r\ \langle\delta\rangle = 1$. En faisant varier l'intensité de champ $\mathcal{E}$ dans la couche, on peut régler l'énergie acquise par les électrons lors de leur mouvement dans les pores et donc la valeur de $\langle\delta\rangle$. Des couches poreuses de MgO de quelques dizaines de micromètres d'épaisseur, obtenues par pulvérisation et soumises à un traitement en atmosphère d'oxygène à une température de 800 K, assurent une émission stable avec une densité de courant de $\sim$5 mA/cm^2 pendant quelques milliers d'heures. La charge préalable de la surface se réalise à l'aide de bombardement électronique.

Les couches poreuses de MgO ont servi de base pour la réalisation de cathodes non chauffées pour les tubes électroniques. Les couches diélectriques poreuses sont également utilisées dans des tubes de prise de vues de télévision type « secon ». Dans ces appareils l'amplification du courant de travail est assurée grâce au phénomène de *conductibilité par électrons secondaires*, c'est-à-dire par la multiplication des électrons dans les pores lorsqu'ils se déplacent de la surface du diélectrique chargée négativement vers le support métallique qui joue dans ce cas le rôle du collecteur d'électrons (Sternglas, Goetsé, 1962).

Emission d'électrons par une structure métal-diélectrique-métal (MDM). — Une couche diélectrique mince D ($L_d \approx 5$ à 20 nm) déposée sur une électrode métallique massive (base) M_1 et recouverte d'un film métallique mince M_2 ($L_m \approx 20$ nm) constitue une structure ayant la propriété d'émettre des électrons lorsqu'elle est soumise à une faible différence de potentiel ($V \approx 5$ à 20 V) appliquée entre les électrodes métalliques (fig. 10.17, *a*). A basse température le courant i_{tr} traversant toute la structure MDM n'est créé que par des électrons passant par effet tunnel du métal dans la bande de conduction du diélectrique (fig. 10.17, *b*). Si la polarité de la tension appliquée est telle que le film métallique mince M_2 se trouve porté à un potentiel positif, la structure MDM peut émettre des électrons dans le vide.

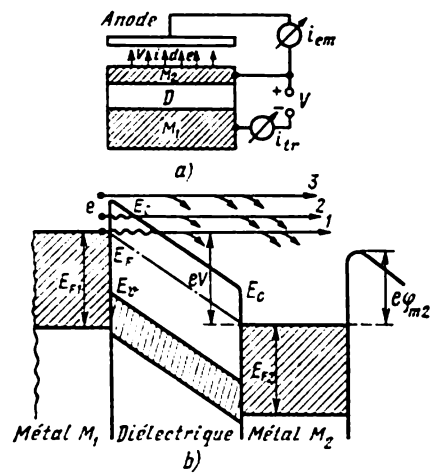


Fig. 10.17

Pour des valeurs indiquées de l'épaisseur du diélectrique et de la tension appliquée à la couche, l'intensité de champ à la surface du support peut atteindre 10^9 V/m, ce qui permet la réalisation de l'émission de champ. Lorsque la température de la structure s'élève, on peut observer, en plus de l'injection des électrons dans la bande de conduction du diélectrique résultant uniquement de l'effet tunnel (flèche *1* de la fig. 10.17, *b*), encore des transitions dues à l'émission thermoélectronique renforcée par champ (flèche *2*) depuis des niveaux situés au-dessus du niveau de Fermi et des transitions par dessus la barrière de potentiel dont la hauteur est diminuée par effet Schottky (flèche *3*).

Dans la couche diélectrique, les électrons diffusent sur les vibrations du réseau (phonons), les joints de grains (si le film diélectrique n'est pas un monocristal), les différents pièges, enfin, sur la surface de séparation diélectrique-métal. Ayant pénétré dans l'élec-

trode métallique mince M_2, les électrons réchauffés par le champ subissent une diffusion par les phonons et les électrons de conduction. Si l'énergie E des électrons chauds n'excède pas 2 eV, le rôle principal est joué par les collisions avec les phonons (le *libre parcours moyen* L_{phon} de diffusion par les phonons est de l'ordre de 10 nm). Dans ce cas la traversée du film M_2 a un caractère de diffusion. Pour $E \geqslant 2$ eV, un rôle important revient à des interactions entre les électrons à l'intérieur de la bande. Le libre parcours moyen accuse dans ce cas une brusque diminution. Toute interaction entre un électron « chaud » et un électron de la bande de conduction entraîne une perte d'énergie telle que l'électron n'est plus en mesure de surmonter le travail de sortie $e\varphi_{m2}$ du film métallique. Ceux des électrons chauds qui ont réussi à sortir dans le vide traversent le film sans collisions (« traversée balistique »). Pour des énergies encore plus hautes ($E > 10$ eV) des électrons chauds un mécanisme possible de diffusion dans l'électrode métallique peut être constitué par l'excitation d'oscillations de plasma du gaz électronique.

Les principales structures MDM émettrices sont : Al-Al_2O_3-Al, Al-Al_2O_3-Au, Al-Al_2O_3-Pt, Au-BN-Au, Cr-SiO_2-Al, Be-BeO-Au et certaines autres. Pour une *efficacité de l'émission* [1] $\gamma \approx 10^{-2}$ à 10^{-3} et un rendement économique près de 0,1 mA/W, la densité de courant émis par les structures MDM $j \approx$ (1 à 50) mA/cm^2. Ces valeurs correspondent à une tension $V \approx 10$ V appliquée à la cathode « sandwich » et à un travail de sortie $e\varphi_{m2} = 5$ eV du film métallique supérieur. Les caractéristiques courant-tension des structures MDM présentent généralement une allure exponentielle. Dans certains cas, pour de fortes tensions elles comportent des régions de saturation du courant, alors que dans la région des courants faibles on observe une variation linéaire du courant tunnel en fonction de la tension appliquée à la couche. Pour des films diélectriques très minces, la densité de courant tunnel (traversant la structure de part en part) peut atteindre 10 A/cm^2. La variation de ce courant en fonction de la tension inverse prend l'allure des courbes de Fowler-Nordheim, ce qui confirme que le courant tunnel a pour origine l'émission de champ. La distribution des électrons selon leur énergie présente, pour une énergie de 0,5 à 0,8 eV, un maximum ayant une demi-largeur de 1 à 1,5 eV.

Emission d'électrons par une structure semi-conducteur-métal. Un diagramme énergétique du contact semi-conducteur-métal a été représenté sur la fig. 9.26, *b*. Le schéma de branchement d'un émetteur réalisé à base d'une diode Schottky polarisée en direct est montré sur la fig. 10.18. Si le travail de sortie $e\varphi_m$ de la surface métallique est abaissé à la hauteur de la barrière de potentiel de contact Φ, un tel système peut servir de source d'électrons chauds. L'échauffement des électrons se fait dans la barrière de potentiel de contact.

---

[1] Par efficacité de l'émission d'une cathode on entend le rapport du courant d'émission i_e au courant total i_{tr} traversant l'échantillon.

Le courant d'émission a pour valeur

$$i_e = i_{tr} \exp(-L_m/l_m), \qquad (10.19)$$

où i_{tr} est le courant à travers toute la structure (courant venant du semi-conducteur dans le métal); L_m, l'épaisseur du film métallique; l_m, la longueur d'« absorption » des électrons dans le métal (parcours sur lequel le nombre d'électrons diffusés devient e fois plus petit).

Le courant à travers la structure se détermine non seulement par le courant de Schottky, par-dessus la barrière, mais aussi par l'émission d'électrons par effet tunnel à travers la barrière. Comme les électrons transmis dans le métal par effet tunnel ne possèdent pas une énergie suffisante pour sortir dans le vide, le courant tunnel ne fait que réduire l'efficacité de la cathode considérée.

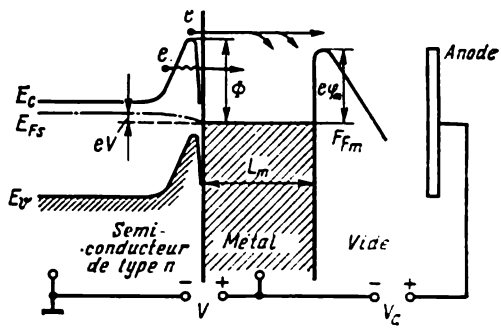


Fig. 10.18

Pour diminuer le travail de sortie du métal on dépose sur sa surface par pulvérisation un film polyatomique de baryum, de césium ou d'oxyde de baryum. C'est ainsi que le dépôt de Cs sur Pt abaisse le travail de sortie à ~1,4 eV. On a étudié les systèmes tels que GaP-Ir, Cs; ZnS-Pt, Cs; GaP-Ag, Cs, et autres. La densité de courant d'émission était de l'ordre de (10^{-2} à 10^{-3}) A/cm^2 pour une efficacité $\gamma = 10^{-6}$ à 10^{-7}. Les valeurs si faibles de l'efficacité s'expliquent par une forte diffusion des électrons chauds dans le métal ainsi que par la composante de recombinaison du courant à travers la diode Schottky.

L'émission d'électrons chauds par une diode Schottky à semi-conducteur de type n s'observe également lors de sa polarisation en sens inverse. Dans ce cas les électrons chauds se déplacent du métal vers le semi-conducteur. En diffusant sur les phonons, c'est-à-dire en changeant la direction de leur impulsion, une partie des électrons qui se déplacent au voisinage de la surface ouverte peut sortir dans le vide. Il est évident que leur énergie doit être supérieure à l'affinité électronique de la surface du semi-conducteur. Le contact entre un métal et un semi-conducteur de type p à large bande a lui aussi la propriété d'émettre des électrons. En le polarisant en sens inverse et en assurant une concentration suffisante des électrons dans le semi-conducteur de type p, par exemple à l'aide d'une jonction p-n la plus proche, par excitation optique ou par claquage en avalanche de la diode Schottky, on peut obtenir l'émission d'électrons

à partir du semi-conducteur dans le vide à travers le métal. L'emploi d'un semi-conducteur à large bande s'explique par la nécessité de créer dans la région de courbure des bandes, près du contact semi-conducteur-métal, un champ électrique fort qui puisse échauffer les électrons à une température T_e suffisante pour la sortie dans le vide. D'un autre côté, il faut que les électrons chauds ne participent pas à l'ionisation par choc des atomes du semi-conducteur. On y arrive à condition que $\Delta E_g \geqslant (1/2 \text{ à } 2/3)\,\chi$.

§ 10.5. Emission d'électrons chauds par des semi-conducteurs homogènes et par des jonctions *p-n*

A l'équilibre, à une température voisine du zéro absolu, un solide ne peut émettre des électrons que par effet tunnel à travers la barrière de potentiel. Dans toutes les espèces d'émissions excepté celle de champ, pour assurer l'émission d'électrons dans le vide il faut que leur énergie à l'intérieur du solide soit supérieure au travail de sortie $e\varphi$ (pour les métaux) ou à l'affinité électronique χ (pour les semi-conducteurs et les diélectriques). Dans le cas de l'émission thermoélectronique à partir des métaux et des semi-conducteurs (v. § 10.9) cette condition est réalisée par chauffage du solide à une température convenable. La température T_e du gaz électronique augmente alors en même temps que la température T du réseau cristallin (dans les semi-conducteurs la concentration n des électrons dans la bande de conduction augmente elle aussi). L'élévation de T a pour effet d'augmenter le nombre d'électrons possédant une énergie $E > e\varphi$ (ou χ). Ce sont précisément ces électrons contenus dans la « queue » de la fonction de Maxwell qui sont émis dans le vide en tant que thermoélectrons. Le processus d'émission thermoélectronique peut être considéré comme quasi équilibré si les courants thermoélectroniques débités ne sont pas très forts.

Dans un semi-conducteur, la température T_e du gaz électronique peut être élevée sans procéder au chauffage du réseau cristallin. En faisant appel à un champ électrique, on peut modifier de façon appréciable la fonction de distribution des électrons dans le semi-conducteur suivant les énergies $f(E)$, c'est-à-dire échauffer le gaz électronique en laissant pratiquement inchangée la température du réseau. A cet effet, il faut produire dans l'échantillon un champ électrique $\mathscr{E}$ suffisamment fort et agissant sur les électrons pendant un intervalle de temps tel que l'équilibre thermodynamique entre le gaz électronique « surchauffé » et le réseau n'arrive pas à s'établir. Il est évident que les électrons chauds d'énergie $E \geqslant p_\chi^2/2m_c^*$ (m_c^* étant la masse effective de l'électron) ne peuvent quitter le semi-conducteur que pendant un temps non supérieur au temps de leur « refroidissement » (thermalisation) qui est compris, comme on le sait, entre 10^{-12} et 10^{-14} s. Pour éviter un échauffement anormal de

l'échantillon, pendant les intervalles entre les applications du champ électrique le réseau doit céder au milieu environnant l'énergie qui y a été dissipée.

Le chauffage du gaz électronique dans un champ électrique est le processus de prélèvement de l'énergie par les électrons à ce champ lorsque le semi-conducteur est parcouru par un courant modulé en impulsions ou est soumis à des impulsions de puissance UHF. L'électron s'accélère lorsqu'il se déplace en sens inverse du champ ou à un certain angle supérieur à 90° [1] par rapport au champ. L'accélération se fait sur le libre parcours de l'électron. Ce parcours a une certaine valeur caractéristique du semi-conducteur donné, qui dépend de la forme d'interaction prédominante. Un électron peut exciter des vibrations des atomes du réseau (interaction avec les phonons acoustiques ou optiques), diffuser sur les centres d'impuretés et interagir avec d'autres électrons. Les collisions avec le réseau sont presque élastiques (quasi élastiques), c'est-à-dire que la partie de l'énergie transférée au réseau est très petite devant l'énergie totale de l'électron. Néanmoins ces collisions peuvent modifier brusquement l'impulsion **p** de l'électron. Ce processus rend « chaotique » l'énergie reçue de la part du champ, c'est-à-dire élève la température T_e du gaz électronique. Lorsque le solide est soumis à un champ électrique, l'énergie moyenne d'un électron obéissant à la distribution maxwellienne des énergies électroniques n'est plus égale à $3/2\ kT$, et la fonction de distribution n'est plus celle d'équilibre, elle peut avoir en particulier un caractère non maxwellien. Dans ces conditions, la notion de température T_e du gaz électronique n'est pas rigoureuse.

Dans chaque cas concret la fonction de distribution hors d'équilibre est à rechercher en résolvant l'équation cinétique de Boltzmann (v. § 9.1) en tenant compte des propriétés d'un semi-conducteur donné. Ces propriétés sont introduites au second membre de l'équation de Boltzmann (intégrale de collisions) sous forme de la loi de dispersion $E = E$ (**p**), c'est-à-dire de la variation de l'énergie d'un électron dans la bande de conduction en fonction de son impulsion, ainsi qu'en tenant compte des mécanismes de diffusion, c'est-à-dire sous forme des probabilités de diverses transitions collisionnelles (phonons optiques et acoustiques, interactions électron-électron unipartielles, interactions collectives liées à l'excitation des plasmons, etc.). Une équation intégro-différentielle complexe de Boltzmann ne peut être résolue que pour certains cas particuliers. Il est donc impossible d'obtenir pour la densité de courant d'électrons chauds une formule générale applicable à tous les semi-conducteurs.

Le passage d'un courant électrique fait perdre sa symétrie sphérique à la fonction de distribution selon les impulsions f (**p**). Cette fonction est généralement représentée par un développement en

---

[1] Le sens positif du champ $\vec{\mathscr{E}}$ est opposé à celui de la force $\vec{\mathscr{F}} = e\vec{\mathscr{E}}$ exercée sur l'électron du fait que celui-ci est chargé négativement.

série suivant les polynômes de Legendre P (cos ϑ):

$$f(p) = \sum_{k=0}^{\infty} f_k(\mathscr{E}) P_k(\cos\vartheta), \qquad (10.20)$$

où ϑ est l'angle formé entre le vecteur impulsion **p** de l'électron et la direction du champ $\vec{\mathscr{E}}$.

En pratique, du fait de la quasi-élasticité des collisions électron-phonon qui sont en règle générale prédominantes dans un semi-conducteur à faible concentration des électrons, la fonction f (**p**) ne diffère que très peu d'une fonction sphérique, c'est-à-dire que les coefficients décroissent rapidement lorsque k augmente. En ne gardant que les deux premiers termes, on peut écrire

$$f(\mathbf{p}) = f_0(p) + f_1(p)\cos\vartheta, \qquad (10.21)$$

où $f_0(p)$, $f_1(p)\cos\vartheta$ sont respectivement la partie pourvue et la partie dépourvue de symétrie sphérique.

L'expression (10.21) correspond à l'*approximation de diffusion*.

La vitesse moyenne de l'agitation thermique des électrons dans un solide étant beaucoup plus grande que leur vitesse de dérive moyenne, la partie symétrique de la fonction de distribution est beaucoup plus grande que sa partie asymétrique, c'est-à-dire que $f_0(p) \gg f_1(p)$. La fonction $f_0(p)$ détermine la distribution des électrons selon leur énergie, alors que la fonction $f_1(p)$ caractérise la valeur du courant électrique circulant dans le semi-conducteur. Le « terme de courant » n'est pas cependant directement lié à l'émission d'électrons. L'émission d'électrons chauds a lieu non parce que la fonction f (**p**) comporte une partie asymétrique $f_1(p)$, mais parce qu'en présence du courant la partie symétrique $f_0(p)$ de la fonction se caractérise par une température plus élevée que la fonction de distribution en équilibre lorsque le courant est nul.

C'est pourquoi, pour calculer la densité de courant d'émission d'électrons chauds j_{EEC}, il faut remplacer dans la formule la fonction $f(p)$ par la fonction $f_0(p)$:

$$j_{\text{EEC}} = en(1 - \langle R \rangle) \int_{-\infty}^{\infty} dp_y \int_{-\infty}^{\infty} dp_z \int_{p_\chi}^{\infty} f_0(p) \frac{p_x}{m_r^*} dp_x, \qquad (10.22)$$

où $\langle R \rangle$ est le coefficient de réflexion sur la barrière de potentiel au contact semi-conducteur-vide moyenné sur le spectre d'électrons chauds; p_x, la composante normale à la surface de l'impulsion de l'électron; m_r^*, la masse effective de l'électron.

Il s'ensuit que le courant d'émission d'électrons chauds ne dépend pas de la direction du vecteur champ électrique $\mathscr{E}$ par rapport à la surface de l'émetteur. L'échauffement des électrons peut être obtenu tant à l'aide d'un champ électrique perpendiculaire à la surface de l'émetteur (comme dans le cas de l'émission de champ) qu'à l'aide d'un champ parallèle à la surface. Dans ce dernier cas l'intensité

du champ de « chauffage » à mettre en jeu est plusieurs fois plus élevée que celle du champ perpendiculaire.

Dans l'expression (10.22) la borne inférieure de l'intégrale par rapport à dp_x est prise égale à $p_\chi = (2m_r^*\chi)^{1/2}$ parce que les électrons pouvant sortir dans le vide sont seulement ceux dont l'énergie liée à la composante normale à la surface de l'impulsion est supérieure ou égale à l'affinité électronique χ. Bien que la borne supérieure de cette intégrale soit désignée par $+\infty$, en pratique la fonction $f_0(p)$ est voisine de zéro pour $p > (2m_r^*\Delta E_g)^{1/2}$, ce qui résulte du fait que pour des énergies $E \geqslant \Delta E_g$ des électrons chauds le processus d'ionisation par choc des électrons de la bande de valence coupe brusquement la « queue » de la fonction de distribution. Le rapport de la masse effective de l'électron $m_e^* \equiv m_n^*$ à la masse effective du trou m_p^* ayant une valeur finie, une partie de l'énergie cinétique de l'électron est transférée au trou. Ceci explique pourquoi la valeur de seuil de l'énergie d'ionisation par choc est légèrement plus grande que la largeur de la bande interdite:

$$E_i \approx \Delta E_g / [1 - (m_n^*/m_p^*)]. \qquad (10.23)$$

Par exemple, pour $m_n^*/m_p^* = 1/3$, l'énergie $E_i = (3/2)\,\Delta E_g$. Cette valeur de E_i est assez typique. L'émission d'électrons chauds peut avoir lieu si

$$E_i \approx (3/2)\,\Delta E_g \geqslant \chi. \qquad (10.24)$$

Pour une surface propre de silicium $\chi = 3{,}2$ eV. Un traitement aux vapeurs de césium permet d'abaisser χ à une valeur inférieure à 1,6 eV. Pour $\Delta E_g = 1{,}1$ eV on a $E_i = 1{,}65$ eV, c'est-à-dire que la condition (10.24) peut être satisfaite. Elle l'est également pour une surface propre de SiC ($\chi/E_i = 0{,}9$). Pour CdS, le rapport $\chi/E_i = 0{,}5$ et pour l'oxyde de baryum BaO activé à Ba, $\chi/E_i = 0{,}12$. Les expériences confirment que pour des champs d'intensité $\mathscr{E} \approx 10^7$ V/m il se produit une faible émission d'électrons chauds tant par des monocristaux que par des films de CdS déposés sur un support. La densité de courant d'émission est de (10^{-4} à 10^{-5}) A/cm² dans l'hypothèse où l'émission se fait à partir de toute la surface. L'efficacité $\gamma = 10^{-3}$. Une cathode non chauffée en BaO permet d'obtenir pour $\mathscr{E} = (6$ à $8)\,10^7$ V/m des intensités de courant de plusieurs ordres de grandeur plus élevées, à savoir (3 à 4) A/cm² avec une efficacité $\gamma = (10$ à $50)$ %. La fonction $i_{\text{EEC}}(V)$ a généralement un caractère exponentiel pour $V \leqslant (15$ à $50)$ V, après quoi le courant passe à saturation. L'épaisseur optimale du film de BaO vaut quelques dizaines de monocouches.

Une étude théorique rigoureuse de l'émission d'électrons chauds à partir des semi-conducteurs est un problème bien difficile à résoudre. Une estimation simple de l'énergie des électrons chauds (ou de leur température T_c) peut s'obtenir à partir de l'équation du bilan des puissances: la puissance reçue par les électrons de la part du champ lors du passage du courant j_0 dans un échantillon $W_{\mathscr{E}} = j_0\mathscr{E}$

(puissance de Joule) doit être égale à la puissance W_L cédée par les électrons au réseau cristallin. La valeur de W_L dépend des mécanismes concrets de dissipation de l'énergie. Pour évaluer l'énergie dans le cas d'un faible échauffement des électrons, abstraction faite du type de pertes, écrivons

$$W_L = \varkappa n \delta_{\text{col}} \nu_{\text{eff}} k (T_e - T), \tag{10.25}$$

où $\varkappa$ est un coefficient numérique dont l'ordre de grandeur est voisin de l'unité; n, la concentration des électrons; δ_{col}, l'énergie transférée lors d'une seule collision; ν_{eff}, la fréquence effective des collisions; T_e et T sont respectivement la température du gaz électronique et celle du réseau.

L'équation du bilan des puissances donne

$$W_{\mathscr{E}}/n = \varkappa \delta_{\text{col}} \nu_{\text{eff}} k (T_e - T). \tag{10.26}$$

On voit que pour une puissance introduite donnée par électron, la température T_e des électrons est d'autant plus élevée que la fréquence des collisions ν_{eff} est plus faible. Ceci signifie que la température T_e augmente avec la mobilité μ_e des électrons. C'est pourquoi l'émission d'électrons chauds s'observe plus facilement dans des semi-conducteurs à hautes valeurs de μ_e, par exemple dans Ge, Si, InSb, Te (v. fig. 9.15). L'équation (10.26) montre également que lorsque la concentration des électrons n augmente, leur échauffement à une certaine température donnée exige d'augmenter la puissance introduite $W_{\mathscr{E}}$. Du fait des hautes valeurs de n (10^{22} à 10^{23} cm^{-3}) dans les métaux il est impossible de porter le gaz électronique à la température nécessaire pour l'émission d'électrons chauds T_e sans faire fondre le réseau cristallin.

Dans le cas d'une interaction forte entre électrons et compte tenu de la diffusion des électrons par les phonons acoustiques, la partie pourvue de symétrie sphérique de la fonction de distribution d'un semi-conducteur a la forme maxwellienne avec la température électronique égale à

$$T_e = (T/2) \left\{ 1 + \left[1 + \frac{3\pi}{32} \frac{(e\mathscr{E} L_{\text{phon}})^2}{m_e v_{\text{son}}^2 kT} \right]^{1/2} \right\}, \tag{10.27}$$

où L_{phon} est le libre parcours moyen de diffusion de l'électron par les phonons; v_{son}, la vitesse du son dans le semi-conducteur.

Comme il ressort de (10.27), la fonction $T_e(\mathscr{E})$ est quadratique pour de faibles valeurs et linéaire pour de fortes valeurs de $\mathscr{E}$. Connaissant T_e on peut écrire l'expression suivante pour la densité de courant d'électrons chauds:

$$j_{\text{EEC}} = en(1 - \langle R \rangle) \left(\frac{k}{2\pi m_e^*} \right)^{1/2} T_e^{1/2} \exp\left(-\frac{\chi}{kT_e} \right), \tag{10.28}$$

qui coïncide avec la formule de Richardson-Dushman pour l'émission thermoélectronique (v. § 10.9) si la température électronique T_e est remplacée par la température T du réseau. Ce qui est logique,

car à l'état d'équilibre $T_e = T$. Le calcul effectué à l'aide de la formule (10.28) montre que pour le germanium de type n ($n = 10^{16}\,\mathrm{cm}^{-3}$), on peut obtenir $j_{\mathrm{EEC}} \approx 10^3\,\mathrm{A/cm}^2$ avec $\mathcal{E} = 10^7$ V/m si l'on abaisse l'affinité électronique à $\chi \approx 1$eV.

Une surchauffe du gaz électronique à des températures se chiffrant par plusieurs dizaines de milliers de degrés Kelvin (1 eV correspond à $T_e = 11\,600$ K) a été observée non seulement dans les expériences portant directement sur l'émission d'électrons chauds mais également dans celles d'émission de champ à partir des semi-conducteurs (v. § 10.2) ainsi que d'émission thermoélectronique par une cathode à oxydes et par certaines autres cathodes thermoélectroniques à semi-conducteurs (v. § 10.9).

Pour créer dans un semi-conducteur homogène un fort champ électrique ($\mathcal{E} \sim 10^6$ à 10^7 V/m) nécessaire à l'émission d'électrons chauds, on applique, au moyen de contacts métalliques, à un échantillon de quelques millimètres de dimension des impulsions de tension de plusieurs dizaines de kilovolts. Dans ces conditions on peut observer l'émission d'électrons à partir de la surface latérale de l'échantillon. En diminuant la hauteur de la barrière de potentiel par le dépôt de monocouches de Cs ou de BaO sur la surface de l'échantillon, on peut augmenter de façon appréciable le courant d'émission dont la valeur dans le cas de la surface propre de semi-conducteur est très petite (comme par exemple dans le cas des monocristaux de CdS que nous avons considéré).

Un autre procédé permettant d'observer l'émission d'électrons chauds consiste à placer un échantillon dans un tronçon, mis sous vide, d'une ligne de transmission UHF de grande puissance (dans un guide d'ondes rectangulaire ou coaxial par exemple). Les contacts métalliques deviennent dans ce cas inutiles parce que le gaz électronique est échauffé par le champ de l'onde UHF qui pénètre dans l'échantillon [1]. Les expériences faites sur un germanium de type n à affinité électronique réduite et sur une cathode à oxydes activée froide ont montré qu'une onde UHF d'intensité $\mathcal{E} \approx 10^5$ à 10^6 V/m peut effectivement provoquer l'émission d'électrons chauds avec une densité de courant $j_{\mathrm{EEC}} \approx$ (1 à 10) mA/cm^2 (Ganitchev, Mokrov et al., 1973).

Un procédé plus commode permettant de produire dans un échantillon un champ de « chauffage » intense sans avoir recours à des sources puissantes de tension en impulsions, ni à des oscillateurs UHF, consiste à employer des jonctions p-n. La tension V est appliquée à la jonction p-n en sens bloquant (fig. 10.19). Les électrons chauds peuvent être constitués, premièrement, par des porteurs de charges majoritaires du semi-conducteur de type p qui se déplacent

---

[1] Pour pouvoir observer l'émission d'électrons chauds en hyperfréquences il est nécessaire de supprimer au préalable un phénomène annexe qui est la *décharge par émission secondaire* se déroulant près de la surface de l'échantillon dans des systèmes UHF de puissance placés sous vide (v. § 2.4).

sous l'action du champ à travers la jonction *p-n* vers le semi-conducteur de type *n* et, deuxièmement, par des électrons de la bande de valence du semi-conducteur de type *p* qui peuvent traverser par effet tunnel la région *p-n* si elle est suffisamment mince. Si, dans la région *n*, l'énergie d'un électron $E \geqslant \chi$, un tel électron peut sortir dans le vide (fig. 10.20). Il est évident que pour augmenter le courant d'émission la région *n* doit être suffisamment mince pour ne pas provoquer une forte diffusion des électrons. Pour diminuer l'affinité électronique, la surface de la jonction *p-n* est soumise à un traitement aux vapeurs de Cs ou de BaO. Si un électron traversant la jonction *p-n* acquiert une énergie $E = E_i > \Delta E_g$, c'est le processus d'ionisation par choc qui commence. Dans ce cas, au lieu d'un électron chaud, deux électrons froids pénètrent dans la région *n*.

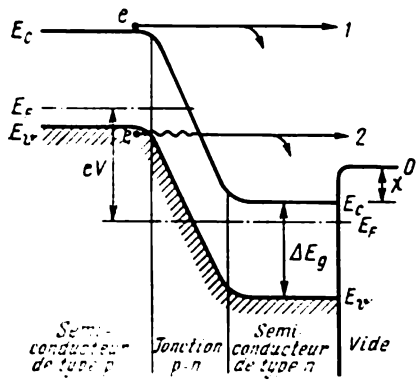


Fig. 10.19

La condition de réalisation de l'émission est exprimée par la relation (10.24). L'allure typique de la variation du courant d'émission en fonction de la tension est montrée pour une jonction *p-n* sur Si à la fig. 10.21. La densité de courant pour de tels émetteurs est com-

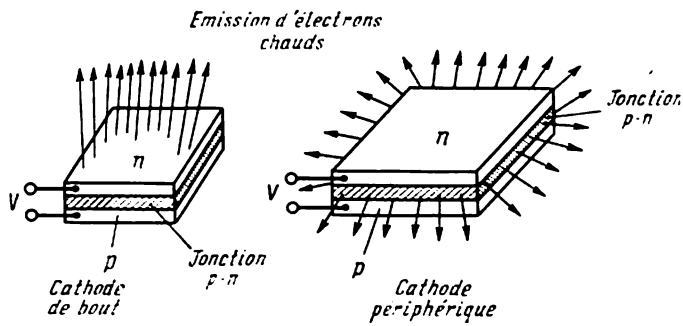


Fig. 10.20

prise entre 1 et 100 A/cm² avec une efficacité $\gamma = i_{EEC}/i_{tr} = 10^{-3}$ à 10^{-4}. Les valeurs absolues des courants maximaux sont comprises entre 0,1 et 10 μA. Le développement du processus d'ionisation par choc dans une jonction *p-n* s'accompagne d'apparition de régions luminescentes qui assurent la principale émission. L'existence de tels points lumineux est généralement liée à la formation de *micro-*

plasmas. En l'absence de microplasmas on observe une émission uniforme à partir de toute la surface de l'échantillon.

Le spectre des électrons chauds émis est voisin du spectre maxwellien avec des valeurs maximales de la température électronique $T_e \approx (1 \text{ à } 7) \cdot 10^3$ K. La fig. 10.22 montre la variation de la température électronique en fonction de la tension pour une jonction *p-n* sur SiC. La saturation de T_e est vraisemblablement liée à un

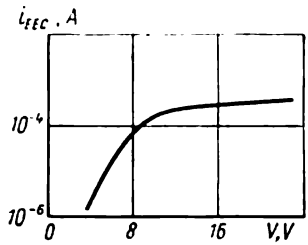


Fig. 10.21

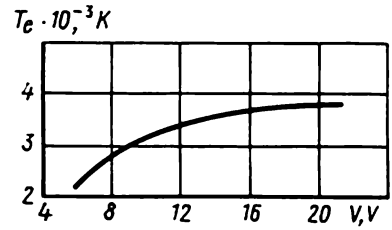


Fig. 10.22

nouveau processus de dissipation de l'énergie par des électrons chauds, par exemple au cours de l'ionisation par choc. C'est ainsi qu'on peut expliquer la saturation du courant d'émission que l'on constate dans toutes les mesures de l'émission d'électrons chauds à partir des semi-conducteurs à affinité électronique réduite.

L'emploi d'une structure à transistor de type *n-p-n* au lieu de la jonction *p-n* permet de commander le courant d'émission en agissant sur l'injection, réglable à l'aide de la tension V_0, des électrons de la région émettrice du semi-conducteur de type *n* dans le semi-conducteur de type *p* (fig. 10.23). Dans la seconde jonction *p-n* les électrons deviennent chauds et. en traversant la mince région *n*, sortent dans le vide.

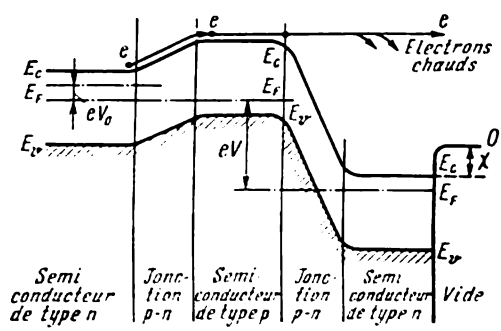


Fig. 10.23

Un autre système émetteur bien intéressant est constitué par une *cathode injectante à affinité électronique négative*. Une telle cathode est composée d'une jonction *p-n* à région *n* mince dont la surface présente une affinité électronique négative (fig. 10.24). Puisque dans ce cas le bas de la bande de conduction au sein du semi-conducteur de type *p* se situe au-dessus du niveau du vide, un tel système peut émettre non seulement des électrons chauds mais également des électrons thermalisés. La profondeur de sortie des électrons ther-

malisés est égale à leur longueur de diffusion dans la région p ($L_n \sim$ ~ 1 μm), c'est-à-dire beaucoup plus grande que celle des électrons chauds (de l'ordre de 5 à 10 nm). En faisant varier la tension de polarisation V_0 de la jonction p-n appliquée en sens passant, on peut commander le courant d'émission. Une telle cathode peut s'obtenir par exemple en traitant au césium et à l'oxygène un silicium de type fortement dopé, déposé sur un support de type n. La densité de courant $j_{EEC} \sim 1$ A/cm² pour une efficacité $\gamma \approx 2 \cdot 10^{-2}$. Le rendement d'émisson $H = i_{EEC}/W_{\mathscr{E}}$ de telles cathodes est compris entre 10^{-3} et 10^{-1} A/W. Le courant d'émission i_{EEC} se détermine par le coefficient ζ d'injection du courant électronique dans la région p, par le coefficient β de recombinaison des électrons dans cette région, par la diffusion des électrons par les phonons, par les impuretés, etc., dans la région de courbure des bandes où les électrons thermalisés deviennent chauds et enfin par le coefficient de réflexion quantique $\langle R_{\parallel m} \rangle$ des électrons lents sur la surface frontière semi-conducteur-vide. Le plus souvent $\zeta \approx 0{,}8$, $\beta \approx 0{,}1$ à $0{,}5$, $\langle R_{\parallel m} \rangle \approx$ $\approx 0{,}5$ à 1. En désignant le coefficient de transmission des électrons à travers la couche de charge d'espace (région de courbure des bandes) par $\langle D_{ch.e} \rangle$ (généralement $\langle D_{ch.e} \rangle \approx 0{,}1$ à $0{,}2$), on peut écrire l'expression de l'efficacité de l'émetteur sous la forme suivante:

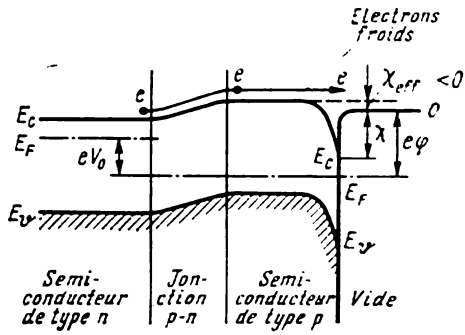


Fig. 10.24

$$\gamma = i_{EEC}/i_{tr} = \zeta\beta \langle D_{ch.e} \rangle \langle R_{\parallel m} \rangle. \qquad (10.29)$$

Les calculs montrent que les valeurs théoriques de γ sont comprises entre 10^{-3} et 10^{-1}, ce qui est en bon accord avec l'expérience.

Au lieu de l'injection d'électrons depuis une jonction p-n on peut utiliser pour la création d'électrons dans la région p une source de lumière. Un émetteur de ce type est appelé *cathode opto-électronique*. Comme source de lumière de faible encombrement on peut employer des *diodes électroluminescentes*, c'est-à-dire des jonctions p-n caractérisées par une grande probabilité de recombinaison radiative des électrons et des trous.

§ 10.6. Emission d'électrons chauds par des films métalliques disperses

Comme nous l'avons vu au § 10.5, le gaz électronique dans un métal ne peut pas être réchauffé à l'aide d'un champ électrique statique. Un champ UHF ne permet non plus de le faire parce que le temps de thermalisation des électrons est inférieur ou comparable

à la période d'un tel champ ($\sim 10^{-12}$ s). Si l'on dépose sur un support diélectrique un film métallique très mince, celui-ci peut présenter une structure « en îlots », c'est-à-dire être *dispersé*. Les *films métalliques dispersés* (FMD) possèdent des propriétés physiques particulières qui diffèrent des propriétés des films métalliques continus. En particulier, ils permettent d'obtenir une émission d'électrons chauds (Borziak, Sarbey, Fédorovitch, 1965).

L'étude des FMD à l'aide d'un microscope électronique montre que de tels films sont constitués d'îlots tridimensionnels distincts dont les dimensions linéaires sont de l'ordre de quelques dizaines d'angströms (2 à 10 nm). Les distances séparant les îlots sont du même ordre de grandeur (fig. 10.25, *a*). Le spectre énergétique des électrons situés dans un îlot isolé qui représente un puits de potentiel peut être soit discret, soit quasi continu suivant l'espacement énergétique des niveaux voisins (v. § 3.8). Ces espacements sont déterminés par les valeurs de kT et de $\hbar/\tau$, où τ est le temps de relaxation, alors que la distribution des électrons selon les niveaux énergétiques se décrit par la fonction de Fermi avec une certaine température T_e, non obligatoirement égale à la température T du réseau. On estime que le transport de charges à l'intérieur du FMD d'un îlot à un autre se fait par la transmission des électrons par effet tunnel à travers la barrière métal-vide-métal. Les électrons peuvent également franchir la barrière métal-diélectrique-métal. Les expériences montrent pourtant que le courant de conduction à travers un FMD dépend faiblement du matériau du support.

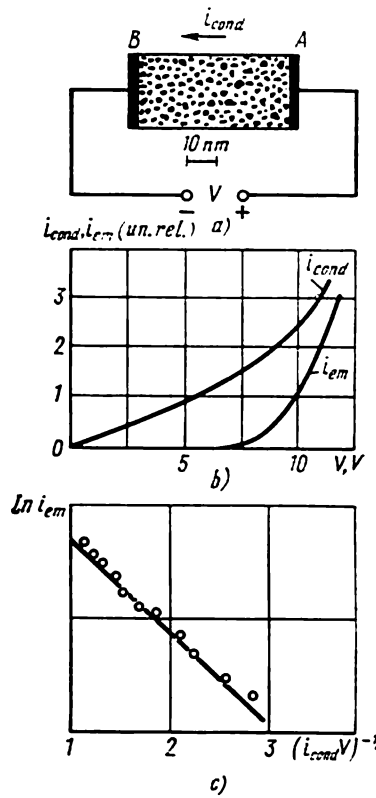


Fig. 10.25

Le passage du courant de conduction i_{cond} dans le film (on utilise à cet effet deux électrodes métalliques A et B séparées par une distance de quelques micromètres) donne lieu à l'émission d'électrons dans le vide. Le courant d'émission i_{em} prend naissance pour des intensités de champ $\mathscr{E} \geqslant 5 \cdot 10^5$ V/m lorsque le courant de conduction cesse d'être régi par la loi d'Ohm (fig. 10.25, *b*). La cause la plus probable qui détermine l'écart à la loi d'Ohm de la caractéristique

courant de conduction-tension et l'apparition d'un courant d'émission i_{em} est l'échauffement du gaz électronique dans l'îlot lorsque le film est parcouru par un courant électrique. Le courant d'émission i_{em} varie en fonction du travail de sortie $e\varphi$ suivant une loi exponentielle. Pour abaisser le travail de sortie on peut déposer sur le FMD une monocouche d'oxyde de baryum par exemple. Il en résulte une croissance de i_{em} de 4 à 5 ordres de grandeur. La variation linéaire de ln i_{em} en fonction de $1/W_{\mathscr{E}}^{1/2}$, $W_{\mathscr{E}} = i_{cond}V$ étant la puissance introduite dans le film, confirme les concepts théoriques sur le mécanisme d'échauffement du gaz électronique dans un FMD (fig. 10.25, *c*). D'un autre côté, les mesures directes de la répartition du potentiel et de l'intensité de champ sur la surface du film, effectuées par des méthodes quantitatives de la microscopie électronique, ont montré que l'intensité maximale du champ électrique près d'un centre d'émission localisé ne dépasse pas 10^7 V/m. Ceci signifie que les électrons émis à partir d'un FMD ne sont pas émis par champ. L'émission d'électrons s'accompagne d'une luminescence dans le visible (λ = 500 à 780 nm) localisée dans certains centres, les mêmes qui constituent les sources d'émission. L'intensité de la luminescence dépend de la puissance introduite dans le film.

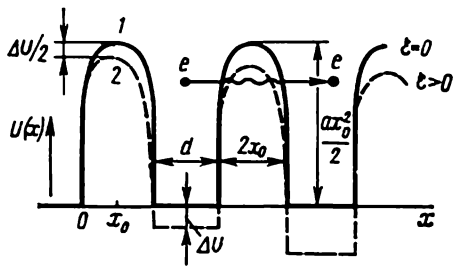


Fig. 10.26

Un modèle idéalisé du FMD peut être constitué par une ligne d'îlots identiques équidistants. Dans ce modèle, chaque îlot se décrit comme une boîte de potentiel à fond plat (fig. 10.26), tandis que les barrières de potentiel entre les îlots présentent une certaine forme analytique donnée (dans le cas le plus simple, la forme de parabole). Connaissant l'expression pour la transparence $D(E)$ de la barrière parabolique et admettant que la distribution des électrons selon leur énergie se décrit par la fonction de Fermi $f_F(E)$ avec une certaine température électronique T_e, on peut calculer le courant de conduction

$$i_{cond} = \frac{4\pi m_e e \Delta V}{h^3} \int D(E) f_F(E)\, dE. \qquad (10.30)$$

La variation de l'énergie potentielle pour la ligne de boîtes de potentiel représentée sur la fig. 10.26 peut s'exprimer par

$$U_0(x) = (ax_0^2/2) - (a/2)(x - x_0)^2. \qquad (10.31)$$

Sous l'effet d'un champ électrique d'intensité $\mathscr{E}$ il se produit une diminution de la hauteur des barrières de potentiel et un déplace-

ment de leurs maximums:

$$U_{\mathscr{E}}(x) = (a/2)\,[x_0^2 - (x - x_0)^2] - e\mathscr{E}x =$$
$$= (a/2)\,[x_0 - (e\mathscr{E}/a)]^2 - (a/2)\,\{x - [x_0 - (e\mathscr{E}/a)]^2\}. \quad (10.32)$$

Si la diminution de la hauteur des barrières n'est pas grande ($x_0 \gg e\mathscr{E}/a$), l'expression (10.32) peut se récrire sous la forme:

$$U_{\mathscr{E}}(x) = (ax_0^2/2) - e\mathscr{E}x_0 - \{x - [x_0 - (e\mathscr{E}/a)]^2\}. \quad (10.32a)$$

Si ΔV est la différence de potentiel entre les îlots, alors, comme le montre la formule (10.32a), la hauteur de la barrière diminue d'une quantité égale à $e\Delta V/2 = \Delta U/2 = e\mathscr{E}x_0$.

La transparence de la barrière s'exprime par

$$D(E) = \left\{1 + \exp\left[-\frac{E + (\Delta U/2)}{\hbar\,(a/m_e)^{1/2}}\right]\right\}^{-1}, \quad (10.33)$$

et la fonction de distribution par

$$f_F(E) = \{\exp[E + (e\varphi/kT_e)] + 1\}^{-1}. \quad (10.34)$$

Les électrons ayant passé par effet tunnel d'un îlot dans un autre sont plus chauds que les électrons d'un îlot donné parce que la hauteur de la barrière diminue d'un îlot à un autre de $\Delta U/2$. L'énergie excédentaire des électrons est redistribuée entre les électrons d'un îlot donné ainsi qu'entre les autres îlots. Ceci fait croître la température électronique T_e du film et assure le transfert de la puissance au réseau de l'îlot, ce qui est nécessaire pour l'établissement d'un état stationnaire. La température T_e peut se calculer de la même manière qu'au paragraphe précédent, c'est-à-dire en égalant la puissance de Joule reçue par les électrons de la part du champ $W_{\mathscr{E}} = i_{\text{cond}}V$ à la puissance dissipée lors des collisions des électrons chauds avec les atomes d'un îlot. Comme les dimensions d des îlots dans un FMD sont plus petites que le libre parcours moyen de diffusion d'un électron sur les phonons L_{phon}, le rôle principal revient non pas à la diffusion par les phonons mais aux collisions des électrons contre les défauts et les parois d'un îlot (diffusion par la barrière de potentiel). Lors d'une telle diffusion quasi élastique un atome (ou un îlot) ne reçoit qu'une petite partie de l'énergie de l'électron égale à $\Delta E = E\,(m_e/M_a)$, où M_a est la masse de l'atome. La fréquence de collisions $\nu_{\text{col}} = 1/\tau = v_e/d$, v_e étant la vitesse de l'électron. Ainsi, la puissance qu'un électron chaud cède aux atomes est $\Delta W_{\text{col}} = \Delta E\nu_{\text{col}}$. En moyennant cette quantité sur la contribution hors d'équilibre de la fonction de distribution (c'est-à-dire en tenant compte de la distribution des électrons chauds selon les vitesses v_e) et en la multipliant par le nombre d d'électrons dans un îlot, on obtient la puissance totale cédée par les électrons à un seul îlot. L'équation du

bilan des puissances permet d'obtenir pour la température électronique l'expression suivante:

$$kT_e = [(kT)^2 + \alpha_1 i_{\text{cond}} V]^{1/2}. \qquad (10.35)$$

Ici, α_1 est une constante qui caractérise l'efficacité d'échauffement des électrons dans un îlot.

D'après la formule de Richardson le courant d'émission d'électrons chauds s'exprime par

$$i_{\text{em}} \backsim \exp\,(-e\varphi/kT_e) \backsim \exp\,(-e\varphi/\sqrt{\alpha_1 i_{\text{cond}} V}). \qquad (10.36)$$

La variation de ln i_{em} en fonction de $1/\sqrt{i_{\text{cond}}\ V}$ doit être linéaire. Cette conclusion théorique s'accorde avec l'expérience (fig. 10.25, *c*).

Pour de fortes puissances introduites dans le film, les variations, en fonction de la tension appliquée au film, du courant de conduction et du courant d'émission ont tendance à la saturation. Ce fait, qui s'explique par la tendance à la saturation de la température électronique T_e lorsque la puissance $W_{\mathscr{E}}$ introduite dans le film augmente, ne peut être pris en compte dans le cadre du modèle théorique que nous considérons.

La prise en compte des pertes d'énergie inélastiques (par exemple, de l'excitation des oscillations collectives du gaz électronique, c'est-à-dire des plasmons, et des excitations unipartielles électron-trou) qui se manifestent avec l'augmentation de la puissance introduite $W_{\mathscr{E}}$ permet de montrer que la fonction $T_e\,(W_{\mathscr{E}})$ peut présenter une allure différente de celle définie par la formule (10.35):

$$kT_e = \alpha_2\,(\ln \alpha_3/i_{\text{cond}} V)^{-1}, \qquad (10.37)$$

où α_2 et α_3 sont des constantes. Pour de fortes valeurs de $i_{\text{cond}} V$ la température électronique et donc le courant d'émission doivent passer à saturation. En régime de courant continu les mesures pour de fortes valeurs de la puissance introduite sont difficiles à réaliser du fait que la structure du film peut se modifier de façon irréversible et les centres d'émission peuvent se détruire. L'application d'une méthode impulsionnelle sans contact pour l'introduction d'une puissance UHF dans le film permet d'obtenir des variations $i_{\text{em}}(W_{\mathscr{E}})$ qui se saturent pour des valeurs élevées de $W_{\mathscr{E}}$. La présence de voies de pertes inélastiques de l'énergie par des électrons chauds dans les îlots s'accorde avec les données expérimentales obtenues lors de l'étude des propriétés optiques des films métalliques dispersés. L'étude des caractéristiques spectrales de l'intensité de luminescence des films métalliques lors de leur bombardement par des électrons lents a montré que la luminescence est également liée à la mise en jeu des voies de pertes inélastiques d'énergie et en particulier à l'excitation des plasmons de surface (v. § 8.4).

Indiquons quelques exemples d'émetteurs utilisant des films métalliques dispersés. Dans le cas d'un FMD en or déposé sur un verre poli ou sur un quartz et recouvert de monocouche d'oxyde de

baryum pour abaisser le travail de sortie, on a obtenu, pour une surface de l'espacement des électrodes de (3 à 5)·10^{-7} cm², un courant d'émission atteignant 15 μA (la densité de courant étant de ~0,4 A/cm²) avec une efficacité de la cathode $\gamma \approx 10^{-2}$ et un rendement de près de 1 mA/W. En impulsions, la densité de courant peut atteindre ~5 A/cm². L'émission d'électrons chauds et l'émission de champ ont été obtenues à partir des films minces de SnO_2 ayant subi un traitement spécial. La densité de courant d'émission atteint dans ce cas (1 à 10) A/cm² avec une très haute efficacité $\gamma = 0{,}25$ à 1. Un des inconvénients que présente la cathode en SnO_2 est la grande largeur du spectre des électrons émis. En outre, lorsque la tension sur la couche $V > 50$ V, le spectre électronique comporte un second maximum lié à l'émission électronique secondaire à partir de la région du contact positif bombardé par des électrons émis par le film.

Les cathodes froides à film de SnO_2 ou d'autres matériaux trouvent des applications dans certains appareils électroniques (dans les omégatrons par exemple) pour lesquels un niveau de bruit élevé et un large spectre énergétique des électrons émis par la cathode ne jouent pas de rôle important. Les avantages que les cathodes à films métalliques dispersés et à films de SnO_2 présentent par rapport aux cathodes thermoélectroniques résident dans leur fonctionnement pratiquement sans inertie et dans l'absence de dégagements gazeux parasites. De telles cathodes peuvent également servir pour la réalisation d'appareils à vide microminiatures.

§ 10.7. Emission photoélectronique

Emission photoélectronique des métaux. — Le phénomène d'émission d'électrons par un corps solide (ou liquide) résultant d'un rayonnement électromagnétique incident s'appelle *émission photoélectronique* ou *effet photoélectrique externe* ou encore tout simplement *effet photoélectrique*. Il a été découvert par Hertz en 1887. De nos jours, l'émission photoélectronique est largement utilisée dans divers appareils photoélectroniques (cellules photoélectriques, multiplicateurs photoélectroniques, convertisseurs photoélectroniques, etc.). De plus elle constitue un procédé important permettant l'étude de la structure énergétique des solides.

Commençons par étudier les lois qui régissent l'émission photoélectronique à partir des métaux. Au début de l'étude de l'émission photoélectronique il a été établi (Stolétov, 1888) que le courant photoélectrique i_{ph} était proportionnel à la première puissance de l'intensité I de la lumière incidente. Or, il est apparu par la suite qu'une telle dépendance n'est vraie que pour des flux lumineux de faible intensité. Avec l'apparition des lasers il a été prouvé expérimentalement que le photocourant est proportionnel à la n-ième puissance de l'intensité lumineuse :

$$i_{ph} \backsim \eta_n I^n, \tag{10.38}$$

où η_n est la probabilité d'un effet photoélectrique à n quanta. Pour $n = 1$ l'expression (10.38) se ramène à la loi de Stolétov.

Une autre particularité caractérisant l'émission photoélectronique est que l'énergie maximale des électrons émis E_{max} ne dépend pas de l'intensité de la lumière incidente. En considérant l'interaction de la lumière avec un solide comme des actes élémentaires d'absorption des quanta de lumière (photons) par les électrons, Einstein (1905) a montré que

$$E_{max} = h\nu - e\varphi, \tag{10.39}$$

où $e\varphi$ est le travail de sortie de la photocathode.

C'est la *loi d'Einstein pour l'émission photoélectronique*. De l'expression (10.39) il découle en particulier que pour une certaine fréquence ν_0 le solide ne peut émettre que des électrons d'énergie voisine de zéro. Dans ces conditions $h\nu_0 = e\varphi$. La fréquence $\nu_0 = e\varphi/h$ ou la longueur d'onde correspondante $\lambda_0 = hc/e\varphi$ est appelée *seuil de fréquence photoélectronique* ou *seuil de longueur d'onde photoélectronique* d'un solide à travail de sortie donné $e\varphi$. L'émission photoélectronique ne peut avoir lieu que pour $\lambda < \lambda_0$, c'est-à-dire pour $\nu > \nu_0 = c/\lambda_0$ (fig. 10.27). Pour de fortes intensités de la lumière on doit observer un écart à la loi d'Einstein (10.39) lié à la valeur finie de la probabilité d'absorption de plusieurs photons par un seul électron. Dans le cas d'une telle *émission photoélectronique à plusieurs photons* (*non linéaire*) on a

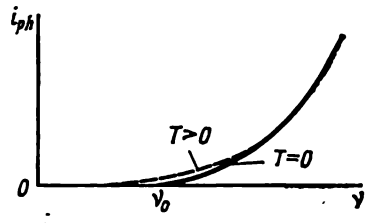


Fig. 10.27

$$(E_{max})_n = nh\nu - e\varphi. \tag{10.40}$$

Il s'ensuit que pour l'émission photoélectronique non linéaire il n'existe pas de seuil de fréquence photoélectronique parfaitement défini puisque $\nu_{0n} \to e\varphi/nh$ lorsque $(E_{max})_n \to 0$. Selon la théorie de l'émission photoélectronique non linéaire l'ordre n d'un effet photoélectrique à plusieurs quanta se détermine par l'expression

$$n = \langle x \rangle = \left\langle 1 + \frac{e\varphi}{h\nu} \right\rangle, \tag{10.41}$$

où le symbole $\langle x \rangle$ désigne la partie entière du nombre x.

L'émission photoélectronique est pratiquement dépourvue d'inertie. C'est pourquoi, lorsque les intensités lumineuses sont faibles, la variation temporelle du photocourant $i_{ph}(t)$ suit exactement l'évolution temporelle du flux lumineux $I(t)$. Dans le cas de l'émission photoélectronique à plusieurs quanta l'impulsion de photocou-

rant τ_{ph} est plus courte que l'impulsion de lumière τ_{lum} du fait de la non-linéarité de la caractéristique courant-lumière :

$$\tau_{ph} = \tau_{lum}/\sqrt{n}. \qquad (10.42)$$

On convient de caractériser les propriétés émissives d'une photocathode par le rendement quantique Y (électron par photon), la sensibilité spectrale S_λ (A/W) et la sensibilité intégrale ou totale S (A/W ou A/lm).

Le *rendement quantique* est défini par le rapport du nombre de photoélectrons émis N_e au nombre de photons N_{phot} qui frappent la surface émettrice :

$$Y = \frac{N_e}{N_{phot}} = \frac{i_{phot}/e}{I/h\nu}. \qquad (10.43)$$

La *sensibilité spectrale* S_λ est le quotient du photocourant de saturation i_{ph} par la puissance d'un rayonnement monochromatique tombant sur la photocathode. La *sensibilité intégrale* est le quotient du photocourant de saturation par l'intensité du flux lumineux issu d'une source de rayonnement standard. Pour une telle source on prend généralement une lampe à filament en tungstène dont la température est de 2850 K.

Une autre caractéristique d'une photocathode qui a de l'importance pratique est la *densité de courant d'obscurité* j_{obsc}, c'est-à-dire du courant d'émission thermoélectronique débité à la température de service par une cathode en l'absence d'irradiation. Ce courant constitue une source de bruits lors des mesures de faibles flux lumineux à l'aide d'appareils photoélectroniques.

Une étude quantitative de l'émission photoélectronique exige que l'on connaisse non seulement le nombre de quanta qui viennent frapper l'émetteur mais également le nombre de quanta réfléchis sur l'émetteur ou traversant celui-ci (dans le cas des photocathodes semi-transparentes). En d'autres termes, ce n'est pas la sensibilité spectrale ou totale qui a une signification physique mais plutôt une quantité qui exprime le rapport du nombre d'électrons émis au nombre de quanta absorbés dans la couche de la photocathode, qui est encore capable d'émettre des électrons.

En étudiant l'interaction des ondes électromagnétiques avec les métaux, on distingue dans le spectre trois régions caractéristiques suivantes :

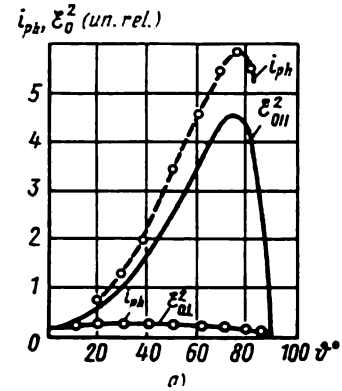
1) le domaine de fréquences $\omega < \tau^{-1}$ (τ étant le temps de relaxation des états excités dans la bande de conduction, $\tau \sim 10^{-13}$ s), où le métal réfléchit fortement la lumière alors que le coefficient d'absorption reste pratiquement constant, c'est-à-dire indépendant de ω. Ce domaine correspond à l'infrarouge lointain et à UHF ;

2) le domaine de fréquences comprenant le domaine optique (infrarouge proche, visible et ultraviolet proche) : $\tau^{-1} < \omega < \omega_{pv}$, où $\omega_{pv} = (e^2 n_e/m_e \varepsilon_0)^{1/2}$ est la fréquence de plasma ; n_e, la densité des électrons de conduction. Dans ce domaine le coefficient de réfle-

xion de la lumière R_{lum} est encore suffisamment grand alors que le coefficient d'absorption α_{lum} décroît comme ω^2 avec l'augmentation de la fréquence. Pour $\omega > \omega_{pv}$ c'est le domaine de transparence du métal à l'ultraviolet. Pour des métaux à fortes valeurs de n_e le domaine de transparence se situe dans l'ultraviolet de vide (fig. 10.28). Le seuil de fréquence photoélectronique pour une émission photoélectronique à un seul photon se situe généralement dans le deuxième domaine de fréquences.

3) le domaine de fréquence $\omega^* = \omega_{ps}$ qui correspond au commencement d'une brusque croissance du photocourant est parfois identifié avec un *second seuil de fréquence photoélectronique* (la valeur de ω^* est voisine de la fréquence du plasmon de surface ω_{ps}).

Un calcul précis de l'énergie lumineuse absorbée par une photocathode (ou par la zone de sortie de photoélectrons) exige que l'on connaisse les constantes optiques de la cathode: l'indice de réfraction n_{lum} et le coefficient d'absorption α_{lum}. Les intensités de champ sont calculées à l'aide des formules de la métallo-optique



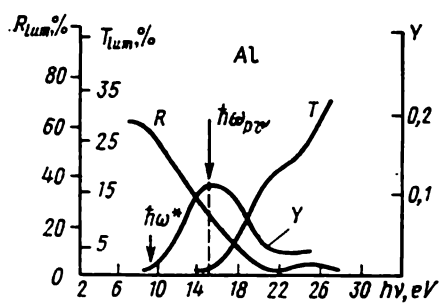


Fig. 10.28

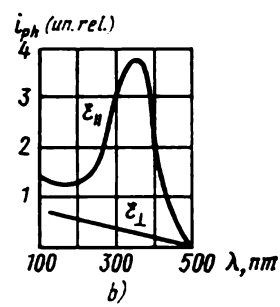


Fig. 10.29

en tenant compte de la longueur d'onde de la lumière λ, de l'angle d'incidence ϑ et du type de polarisation des ondes ($\mathcal{E}_\parallel$: le vecteur $\bar{\mathcal{E}}$ oscille dans le plan d'incidence, $\mathcal{E}_\perp$: le vecteur $\bar{\mathcal{E}}$ oscille dans un plan perpendiculaire au plan d'incidence). La densité d'énergie lumineuse est $\rho(\omega) \backsim \mathcal{E}_0^2$, où $\mathcal{E}_0$ est l'amplitude de l'intensité de champ électrique (v. chap. 4). La fig. 10.29, *a* montre les courbes théoriques de variation de $\mathcal{E}_{0\parallel}^2(\vartheta)$ et $\mathcal{E}_{0\perp}^2(\vartheta)$ ainsi que les valeurs du photocourant $i_{ph}(\vartheta)$ mesurées expérimentalement à $\lambda = 435.9$ nm pour une cathode en platine recouvert d'une couche mince de potassium.

On voit qu'il y a une bonne corrélation entre les valeurs du photocourant mesurées pour un angle d'incidence ϑ de l'onde lumineuse et la densité d'énergie dans la couche de potassium qui constitue la source principale d'électrons. La variation de $i_{ph}(\vartheta)$ représentée sur la fig. 10.29, *a* est appelée *sélectivité de polarisation de l'émission photoélectronique*. Il est évident que cette propriété ne sera marquée que dans le cas des surfaces suffisamment lisses, telles, par exemple, que les surfaces des émetteurs liquides. Lors de l'émission photoélectronique à plusieurs photons le photocourant se détermine aussi principalement par la composante du champ électrique $\mathscr{E}_{\parallel}$ normale à la surface de la cathode, c'est-à-dire qu'il dépend très fortement de l'angle d'incidence ϑ et de l'angle φ fait par le plan de polarisation avec le plan d'incidence:

$$i_{ph} \backsim \mathscr{E}_{\parallel}^{2n} \backsim \sin^{2n}\vartheta \sin^{2n}\varphi. \qquad (10.44)$$

Par *sélectivité spectrale de l'émission photoélectronique* on entend la variation du photocourant en fonction de la longueur d'onde d'un rayonnement incident, c'est-à-dire le fait que la sensibilité d'une photocathode est maximale pour une longueur d'onde déterminée (fig. 10.29, *b*). Une telle variation de $i_{ph}(\lambda)$ a été observée pour des photocathodes en métaux alcalins Li, Na, K, Rb, Cs et en leurs alliages. Les courbes de $i_{ph}(\lambda)$ pour un alliage liquide de Na et K sont montrées sur la fig. 10.29, *b*. Dans le cas de la sélectivité spectrale il y a aussi corrélation entre les courbes $\mathscr{E}_0^2(\lambda)$ et $i_{ph}(\lambda)$. La comparaison des valeurs calculées de $\mathscr{E}_0^2(\lambda)$ avec des courbes expérimentales de $i_{ph}(\lambda)$ montre que pour des photocathodes métalliques massives (Pt, Au, K, Cs et autres) le rapport $i_{ph}/\mathscr{E}_0^2$ croît de façon monotone lorsque la longueur d'onde diminue, c'est-à-dire lorsque la fréquence ν s'élève. Une telle dépendance $Y(\nu)$ est appelée *caractéristique normale de l'émission photoélectronique* et l'effet photoélectrique lui-même est dit *normal* à la différence de l'effet sélectif.

Lorsque $\nu > \nu_0$, le rendement quantique Y croît avec la fréquence ν de la lumière pour tous les métaux, et la fonction $Y(\nu - \nu_0)$ présente au voisinage du seuil de fréquence photoélectronique un caractère quadratique (v. fig. 10.27):

$$i_{ph} \backsim (\nu - \nu_0)^2. \qquad (10.45)$$

Les valeurs absolues du rendement quantique $Y = i_{ph}/I$ pour des surfaces métalliques propres dans les domaines visible et ultraviolet proche adjacent à ν_0 ($h\nu_0 \approx 2$ à 6 eV) sont comprises entre 10^{-5} et 10^{-3} électron par photon. Dans ce domaine les valeurs de Y dépendent très fortement de l'état de propreté de la surface. Dans l'ultraviolet de vide pour $h\nu \approx$ (10 à 30) eV, le rendement quantique des métaux Y est de l'ordre de 10^{-2} à 10^{-1} électron par photon et dans cette région d'énergies sa valeur dépend plus faiblement de l'état de la surface que dans le visible et l'ultraviolet proche. La fig. 10.28 montre la courbe de $Y(h\nu)$ pour Al et les courbes traduisant la variation du coefficient de réflexion R_{lum} et du coefficient

de transmission T_{lum} de la lumière en fonction de $h\nu$. On voit que la fonction Y ($h\nu$) passe par un maximum au voisinage de $h\nu \approx 15$ eV, ce qui correspond à l'énergie d'excitation d'un plasmon de volume dans l'aluminium ($\hbar\omega_{pv} = 15{,}3$ eV).

Au voisinage de ν_0 le rendement quantique est influencé par le champ électrique régnant près de la surface du photoémetteur. La diminution du travail de sortie par effet Schottky $\Delta\,(e\varphi)_S$ (v. fig. 10.2) fait croître Y pour une longueur d'onde λ donnée parce que le champ fait déplacer le seuil de fréquence photoélectronique vers des valeurs plus grandes. Dans le cas de $h\,(\nu - \nu_0) = 1$ eV, la contribution Schottky au photocourant pour $\mathcal{E} = 10^6$ V/m ne dépasse pas quelques pour cent de la valeur du photocourant pour $\mathcal{E} = 0$ [1]. Au voisinage de $\nu = \nu_0$ le photocourant débité par une surface métallique propre dépend très fortement de la température de la cathode. Lorsque la température T s'élève, le seuil de fréquence photoélectronique effective se déplace vers la région de valeurs plus faibles, alors que la courbe traduisant la sélectivité spatiale i_{ph} (ν) devient plus aplatie. Ceci tient à un étalement du spectre énergétique des électrons dans le métal pour $T > 0$ dans un intervalle de l'ordre de kT au voisinage du niveau de Fermi (v. fig. 5.3). C'est pourquoi un seuil de fréquence photoélectronique bien déterminé ne doit pas exister dans les métaux pour $T > 0$ (v. fig. 10.27). Pour les métaux ferromagnétiques, la variation du photocourant avec la température pour $\nu = \nu_0$ présente une particularité au point de Curie.

La profondeur de sortie des photoélectrons des métaux dans les domaines visible et ultraviolet proche peut être mesurée par dépôt successif de films métalliques minces sur un support en quartz dans un vide très poussé. De telles mesures ont montré que la profondeur de sortie des électrons des métaux vaut quelques couches atomiques. Le spectre énergétique N (E) des photoélectrons émis par un métal dans les domaines visible et ultraviolet proche se traduit par une courbe comportant un maximum (courbes *1* à *3* de la fig. 10.30) et dans la région près du seuil de fréquence photoélectronique ($\nu \approx \nu_0$) il dépend faiblement de la nature du métal. L'énergie E des électrons varie de zéro à une certaine valeur E_{max} définie par l'équation d'Einstein (10.39). Dans le cas où la fréquence ν de la lumière incidente dépasse une certaine valeur $\nu = \nu^*$ caractéristique de chaque métal, l'allure du spectre varie de façon notable (courbe *4* de la fig. 10.30), ce qui peut s'expliquer par la mise en jeu d'une nouvelle voie de pertes inélastiques d'énergie par les photoélectrons lors de leur sortie de l'émetteur. Une telle voie peut être constituée par exemple par l'excitation des oscillations de plasma des électrons de conduction.

---

[1] Pour des photocathodes à grande efficacité (par exemple, pour des cathodes multialcalines) l'accroissement du photocourant dans la région près du seuil par suite de l'effet Schottky pour $\mathcal{E} \approx 5 \cdot 10^6$ V/m est de l'ordre de 2 à 6. Pourtant l'élévation de l'intensité de champ s'accompagne d'une augmentation du courant d'émission thermoélectronique parasite.

Lorsque l'épaisseur du film métallique diminue, le nombre d'électrons rapides dans le spectre augmente parce que les pertes d'énergie δE lors de la sortie des électrons de la masse du film diminuent.

Comme il a été dit précédemment, l'irradiation avec un flux lumineux de forte intensité, qu'on peut obtenir à l'aide d'un laser, donne lieu à une *émission photoélectronique non linéaire*. Dans le cas des impulsions lumineuses nanoseconde le domaine dans lequel on observe une émission à plusieurs photons par les métaux est limité

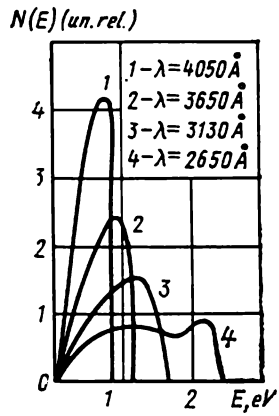


Fig. 10.30

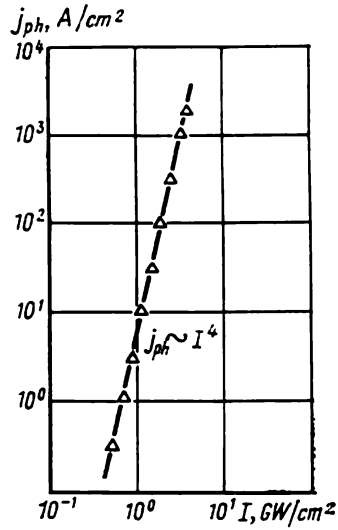


Fig. 10.31

d'en haut par des intensités de l'ordre de 2 à 5 MW/cm². Pour des intensités encore plus élevées, c'est l'émission thermoélectronique résultant de l'échauffement de la cathode qui apporte une contribution appréciable au courant à mesurer. Le passage à des impulsions picoseconde permet d'observer l'émission photoélectronique non linéaire du deuxième au cinquième ordre pour une intensité du rayonnement laser près de 1 GW/cm². La fig. 10.31 montre à titre d'exemple la variation de la densité de photocourant en fonction de l'intensité lumineuse pour une cathode en tungstène fonctionnant en régime d'impulsions lumineuses picoseconde produites par un laser à grenat d'yttrium-aluminium activé à néodyme ($\lambda = 1{,}06$ µm). Le degré de non-linéarité de la caractéristique courant-lumière $n = 4$.

Le fonctionnement en impulsions picoseconde a ceci de particulier qu'il peut donner lieu à l'émission d'électrons chauds. Si l'intensité de la lumière incidente est suffisamment élevée, le gaz électronique n'arrive pas, lors du fonctionnement en un tel régime d'irradiation, à échanger de l'énergie avec le réseau et du fait de sa faible capacité calorifique (v. § 7.5) il s'échauffe presque instantanément,

ce qui rend difficile l'observation de l'émission photoélectronique non linéaire séparément de l'émission d'électrons chauds. L'intensité de champ $\mathscr{E}$ de l'onde lumineuse peut se trouver si élevée (de l'ordre de 10^9 V/m) que l'arrachement des électrons du métal s'effectuera par la traversée, par effet tunnel, de la barrière de potentiel pendant un temps inférieur à la période de champ. Dans un tel cas la variation du courant en fonction de la tension est la même que celle du courant d'émission de champ statique. Ceci signifie que pour de fortes intensités lumineuses on peut observer le passage de l'émission photoélectronique non linéaire à l'émission d'électrons chauds (ou à l'émission thermoélectronique) ainsi qu'à l'émission de champ. Il est également possible qu'à de telles intensités le mécanisme des émissions photoélectroniques devient différent, s'effectuant en deux étapes. C'est ainsi par exemple que l'absorption de la lumière par le métal peut exciter des plasmons de surface $\hbar\omega_{p_s}$ dont la désintégration conduit à l'apparition du courant d'émission (*émission photoélectronique plasmonique*).

Théorie de l'émission photoélectronique par les métaux.— Une théorie rigoureuse de l'émission photoélectronique doit se baser sur une étude quantique de l'excitation par la lumière des électrons dans le métal. Pour calculer la probabilité de photoexcitations, c'est-à-dire de passage des électrons de certains états stationnaires initiaux k à des états finaux j, on fait usage de l'appareil de la *théorie des perturbations* (v. § 3.15). Selon la théorie des perturbations la probabilité de passages n'est nulle que si sont observées la loi de conservation de l'énergie :

$$E_j - E_k = h\nu_{jk} \tag{10.46}$$

et la loi de conservation de la quantité de mouvement (de l'impulsion)

$$\mathbf{p}_j - \mathbf{p}_k + h\mathbf{k} = 0, \tag{10.47}$$

où $h \mid k \mid = h/\lambda_{jk} = h\nu_{jk}/c$ est la valeur absolue de l'impulsion du photon.

Pour des fréquences optiques l'impulsion du photon est beaucoup plus petite que les impulsions des électrons dans le solide $m_e v_k$ et $m_e v_j$ tandis que son énergie $h\nu_{jk}$ est de l'ordre de grandeur des énergies des électrons. Ceci signifie que pour des vitesses des électrons inférieures à la vitesse de la lumière les deux lois de conservation ne peuvent être observées simultanément pour les électrons libres. En effet, si l'on récrit ces deux lois sous la forme

$$(m_e/2)\,(v_j^2 - v_k^2) = h\nu_{jk}, \tag{10.48}$$

$$m_e\,(v_k - v_j) = h\nu/c \tag{10.49}$$

et l'on divise les expressions ainsi obtenues l'une par l'autre, on obtient

$$v_j + v_k = 2c. \tag{10.50}$$

Ceci signifie que pour des électrons libres d'un métal (modèle de Sommerfeld ou modèle « gelée ») une possibilité non nulle de photoexcitation est impossible à réaliser dans le domaine de fréquences optiques (pour $m_e v_e c \gg h\nu_{jk}$). Les deux égalités (10.46) et (10.47) peuvent être satisfaites simultanément si l'on tient compte du fait que toute partie de l'impulsion de l'électron peut être acceptée par le réseau du cristal. Dans le cadre de la théorie des perturbations cette conclusion est fondée sur la non-périodicité des fonctions d'onde de l'électron au voisinage de la surface. Du fait des « queues » que les fonctions d'onde présentent près de la surface, l'intégration sur tout l'espace donne pour les éléments matriciels des transitions M_{jk} (v. § 3.15) des valeurs différentes de zéro quelles que soient les violations de l'égalité (10.47). Si l'on ne considère que des fonctions d'onde périodiques, $M_{jk} \neq 0$ seulement dans le cas où l'égalité (10.47) est vérifiée.

Pour qu'une émission photoélectronique par un métal ait lieu, il est nécessaire d'assurer les passages des électrons à des états finaux de $E_j \geqslant 0$, c'est-à-dire que l'énergie des photons doit être $h\nu_{jk} \geqslant e\varphi = h\nu_0$. L'effet photoélectrique résultant de la liaison entre l'électron et le champ de force s'exerçant près de la surface du cristal a reçu le nom d'*effet photoélectrique de surface* (Tamm, Choubine, 1931). Le passage du modèle de Sommerfeld des électrons libres au modèle en bandes du cristal, dans lequel les fonctions d'onde de l'électron ne sont plus des ondes monochromatiques planes mais sont modulées par le champ de force du cristal (fonctions d'onde de Bloch), rend possible une photoexcitation au sein du cristal (*effet photoélectrique de volume*) à condition que le réseau cristallin n'accepte de la part des électrons que des valeurs quantifiées déterminées de l'impulsion correspondant à la condition de passage d'une zone de Brillouin vers une autre (v. § 8.1). Il est évident que lors de telles transitions bande à bande des électrons, seuls les photons d'énergie $h\nu^*$ supérieure à une certaine valeur minimale $\Delta E_{\min}$ égale à l'espacement énergétique des deux bandes [1] peuvent être absorbés. D'après Tamm et Choubine, la quantité $h\nu^*$ constitue un *second seuil de fréquence photoélectronique*. Ces auteurs estiment que pour $h\nu < h\nu^*$ on a affaire à un effet photoélectrique de surface et pour $h\nu > h\nu^*$, à un effet photoélectrique de volume. Or, rien que la relation d'incertitude de Heisenberg $\Delta p \Delta q \approx \hbar$ ne permet pas de subdiviser physiquement les photoexcitations en excitations purement de surface et celles purement de volume. Il existe toujours un certain degré de délocalisation des électrons excités par des quanta de lumière, ce qui signifie que les processus se déroulant en surface et en volume sont intimement liés les uns aux autres. Il serait plus correct de distinguer non entre un effet photoélectrique en surface

---

[1] Si les intervalles énergétiques se recouvrent dans une bande de conduction complexe, les transitions entre bandes peuvent s'effectuer à l'intérieur d'une même bande.

et en volume mais entre des effets photoélectriques *au voisinage du seuil* de fréquence photoélectronique et *loin de ce seuil.*

Une théorie complète de l'émission photoélectronique doit englober ces deux domaines de fréquences et tenir compte de toutes les trois étapes de l'émission: 1) le processus de photoexcitation; 2) le processus de mouvement des électrons à partir d'une certaine profondeur vers la surface; 3) le processus de sortie de l'électron dans le vide à travers la surface. Jusqu'à présent une théorie rigoureuse de l'émission photoélectronique n'est pas encore développée bien que plusieurs auteurs aient tenté de décrire cette émission comme un processus se déroulant en plusieurs étapes. C'est ainsi par exemple qu'une théorie phénoménologique de l'émission photoélectronique à trois stades a été proposée par Spicer (1964). Les expressions finales obtenues dans cette théorie pour la densité de photocourant i_{ph} comportent plusieurs paramètres libres qui ne peuvent être déterminés qu'en comparant des données de calcul et des données expérimentales. De plus, la possibilité elle-même de subdivision du processus d'émission photoélectrique en trois stades distincts, dont uniquement un seul est considéré comme une transition quantique, n'est pas évidente.

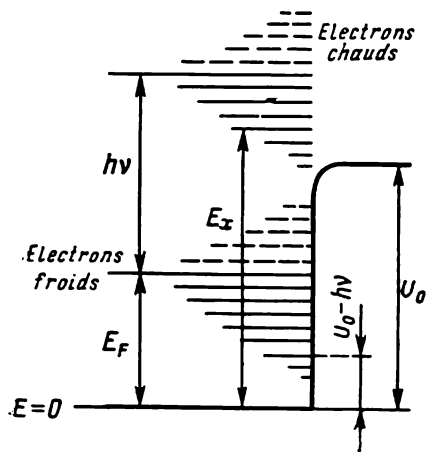


Fig. 10.32

La première théorie phénoménologique de l'émission photoélectronique par les métaux pour la région près du seuil de fréquence photoélectronique, qui n'a pas perdu son importance jusqu'à nos jours, a été développée par Fowler (1931). Cette théorie partait des hypothèses simplificatrices suivantes: 1) les électrons dans un métal sont libres (modèle de Sommerfeld des électrons libres); 2) l'émission photoélectronique ne met en jeu que des électrons dont les énergies sont voisines du niveau de Fermi (ceci permet de considérer comme constants tous les facteurs qui ne dépendent trop fortement de l'énergie de l'électron E ou de la fréquence ν de la lumière, mais non de la différence $(E - E_F)$ ou de $(\nu - \nu_0)$; en se plaçant dans cette hypothèse, on peut considérer comme indépendante de la fréquence la probabilité d'absorption d'un quantum de lumière par tout électron faisant partie d'un groupe donné); 3) le coefficient de réflexion des électrons sur le seuil R_e est égal à zéro pour des électrons d'énergie $E_x > U_0$ et à l'unité pour des électrons d'énergie $E_x < U_0$; 4) les électrons ayant franchi la barrière de potentiel et émis dans le vide ne subissent pas de collisions à l'intérieur du métal (quelles que

soient les interactions inélastiques bipartielles des électrons d'énergie $E > U_0$ au sein de l'émetteur, l'énergie de l'électron après la collision devient insuffisante pour son émission dans le vide); 5) l'intensité de la lumière incidente est constante dans la région de sortie des photoélectrons.

Avec de telles hypothèses, le gaz électronique dans le métal peut être considéré en cas d'irradiation avec une lumière monochromatique comme un mélange de deux gaz (fig. 10.32): d'un gaz froid (non excité) et d'un gaz chaud (excité). L'énergie E des électrons est comptée dans ces conditions à partir du bas du puits de potentiel.

Le spectre énergétique des électrons chauds est supposé le même que celui des électrons froids mais déplacé vers le haut, suivant l'échelle des énergies, de la quantité $h\nu$, ce qui est équivalent à la réduction de la même quantité de la hauteur de la barrière de potentiel. Pour un gaz électronique de Sommerfeld obéissant à la distribution de Fermi suivant les énergies, le flux d'électrons d'énergies comprises entre E_x et $E_x + dE_x$ émis par 1 cm² de surface pendant 1 s est égal à

$$dN = \frac{4\pi m_e kT}{h^3} \ln\left[1 + \exp\left(-\frac{E_x - E_F}{kT}\right)\right] dE_x. \qquad (10.51)$$

On en tire la densité de photocourant

$$j_{ph} = \alpha \frac{4\pi m_e kT}{h^3} \int\limits_{U_0 - h\nu}^{\infty} \ln\left[1 + \exp\left(\frac{E_F - E_x}{kT}\right)\right] dx, \qquad (10.52)$$

où α est le rapport des électrons chauds du gaz aux électrons froids, c'est-à-dire le rapport de la densité d'électrons excités près de la surface à la densité électronique normale.

D'après Fowler, le coefficient α ne dépend pas de la fréquence de la lumière, ce qui est évidemment correct seulement dans un intervalle étroit de fréquences au voisinage de ν_0. On considère que le coefficient α est proportionnel à l'intensité lumineuse I, c'est-à-dire au nombre de quanta tombant sur 1 cm² de surface ($\alpha \backsim I/h\nu$). Introduisons les désignations suivantes:

$$x = \frac{h(\nu - \nu_0)}{kT} = \frac{E_F - (U_0 - h\nu)}{kT} \qquad (10.53)$$

et, au lieu de E_x, une nouvelle variable sans dimension $x' = (E_F - E_x)/kT$. Alors l'expression (10.52) s'écrit sous la forme

$$j_{ph} = \alpha \frac{4\pi m_e k^2 T^2}{h^3} \int\limits_{-\infty}^{x} \ln[1 + \exp(x')]\, dx' = \alpha \frac{4\pi m_e k^2 T^2}{h^3} f(x). \qquad (10.54)$$

L'intégrale de (10.54) étant imprenable, on représente la fonction $f(x)$ par deux séries convergentes alternées:

$$f(x) = e^x - \frac{e^{2x}}{2^2} + \frac{e^{3x}}{3^2} - \ldots \ (x \leqslant 0), \qquad (10.55)$$

$$f(x) = \frac{x^2}{2} + \frac{\pi^2}{6} - e^{-x} + \frac{e^{-2x}}{2^2} - \frac{e^{-3x}}{3^2} + \ldots (x \geqslant 0). \qquad (10.56)$$

Pour $x = 0$, les deux séries donnent une même valeur de la fonction $f(0) = \pi^2/12$. L'expression (10.54) donnant la densité de photocourant peut s'écrire maintenant sous sa forme définitive:

$$j_{\text{ph}} = \alpha A T^2 f(x) = \alpha A T^2 f\left[\frac{h}{kT}(\nu - \nu_0)\right], \qquad (10.57)$$

où $A = 4\pi m_e e k^2/h^3 = 120{,}4$ A/cm^2·degré^2 est la constante thermoélectronique de Sommerfeld.

L'expression (10.57) traduit la caractéristique spectrale de l'effet photoélectrique normal pour des fréquences $\nu \approx \nu_0$. Si l'on pose dans (10.57) $\alpha = 1$, $\nu = 0$ et si l'on tient compte de ce que $h\nu_0 = e\varphi$ et $x = -h\nu_0/kT \ll 0$, on obtient l'équation de Richardson

$$j_T = A T^2 \exp(-e\varphi/kT), \qquad (10.58)$$

dans laquelle, comme il a été convenu précédemment, $\langle D_e \rangle = (1 - \langle R_e \rangle) = 1$. Dans le cas de $T = 0$ il découle des expressions (10.53), (10.55) et (10.56) que $x \to +\infty$ pour $\nu > \nu_0$ et $x \to -\infty$, pour $\nu < \nu_0$, si bien que l'expression (10.57) donne

$$j_{\text{ph}} = 0 \ (\nu < \nu_0), \qquad (10.59)$$

$$j_{\text{ph}} = \frac{1}{2}\frac{\alpha A h^2}{k^2}(\nu - \nu_0)^2(\nu - \nu_0). \qquad (10.60)$$

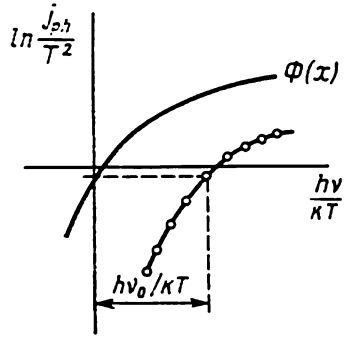


Fig. 10.33

Dans le cas de $T > 0$ pour $\nu \leqslant \nu_0$, $x \leqslant 0$ et $f(x) > 0$ et tend asymptotiquement vers zéro lorsque $x \to -\infty$.

Ainsi, comme il résulte de la théorie de Fowler, à $T = 0$ et $\nu < \nu_0$ l'émission photoélectronique est nulle, c'est-à-dire qu'il existe un seuil de fréquence photoélectronique. A $T > 0$ un tel seuil n'existe pas. Pour $\nu > \nu_0$, de cette théorie découle une allure parabolique de la caractéristique spectrale, ce qui est en accord avec l'expérience (v. fig. 10.27). La constante α se détermine par comparaison des résultats théoriques et expérimentaux.

Pour pouvoir déterminer ν_0 à partir de la caractéristique spectrale expérimentale du photocourant à $T > 0$, il convient de mettre l'expression (10.60) sous la forme suivante

$$\ln \frac{j_{\text{ph}}}{T^2} = B + \Phi\left[\frac{h(\nu - \nu_0)}{kT}\right] = B + \Phi(x), \qquad (10.61)$$

où $B = \ln \alpha A$ et $\Phi(x) = \ln f(x)$ est la *fonction de Fowler* (fig. 10.33), la même pour tous les métaux.

La valeur de ν_0 se détermine d'après le déplacement de la courbe de Fowler le long de l'axe des abscisses d'un tronçon $h\nu_0/kT$. Ce procédé de mesure de ν_0 est appelé *méthode des courbes isothermes de Fowler*.

L'expression (10.57) permet d'examiner la variation du photocourant en fonction de la température. Pour $\nu = \nu_0$, on a $x = 0$ et $f(0) = 1$, donc le photocourant croît avec la température suivant une loi quadratique :

$$j_{ph} = \alpha A T^2. \tag{10.62}$$

Pour $\nu > \nu_0$, $x > 0$; en ne gardant dans (10.56) que les deux premiers termes, on obtient

$$j_{ph} = \alpha A \left[\frac{h^2 (\nu - \nu_0)^2}{k^2} + \frac{\pi^2 T^2}{6} \right]. \tag{10.63}$$

Pour $\lambda_0 - \lambda \approx 10$ nm, le second terme entre crochets peut être négligé devant le premier, c'est-à-dire que pour $\nu > \nu_0$ la variation du photocourant avec la température devient plus faible que pour $\nu \approx \nu_0$. Pour $\nu < \nu_0$, $x \ll -1$, $f(x) \approx e^x$, par conséquent dans ce domaine de fréquences la variation du photocourant en fonction de la température a un caractère très brusque, exponentiel :

$$j_{ph} = \alpha A T^2 \exp [-h (\nu - \nu_0)/kT]. \tag{10.64}$$

Une telle variation du photocourant émis par les métaux en fonction de la température est quantitative en bon accord avec les expériences sur un effet photoélectrique à un seul photon.

Emission photoélectronique par les semi-conducteurs. — Pour les métaux, le travail de sortie $e\varphi$ des électrons déterminé dans les expériences sur l'émission photoélectronique est égal à la valeur de $e\varphi$ pour l'émission thermoélectronique. Pour les semi-conducteurs, le travail de sortie photoélectronique est dans tous les cas plus grand que le travail de sortie thermoélectronique. Ceci tient à ce que dans un semi-conducteur intrinsèque ou dans un diélectrique, le niveau énergétique le plus élevé à partir duquel les électrons peuvent être émis dans le vide correspond au haut de la bande de valence [1]. Au niveau de Fermi E_F, qui se situe dans un semi-conducteur intrinsèque au millieu de la bande interdite, les électrons sont absents. C'est pourquoi le seuil de fréquence photoélectronique se détermine dans le cas considéré par la différence des énergies correspondant au niveau du vide ($E = 0$) et au niveau supérieur de la bande de valence (fig. 10.34) :

$$h\nu_0 = E_v - E_c + \chi = \Delta E_g + \chi, \tag{10.65}$$

où ΔE_g est la largeur de la bande interdite ; χ, l'affinité électronique.

L'énergie minimale des quanta capables d'assurer la photoexcitation d'un semi-conducteur ou d'un diélectrique est égale à la largeur de la bande interdite (fig. 10.34, *a*). Ceci signifie que pour une valeur donnée de ΔE_g l'efficacité de l'émission photoélectronique se détermine par l'affinité électronique χ.

[1] Les propriétés optiques des semi-conducteurs ont été étudiées avec plus de détail au chap. 9 (v. § 9.9).

La valeur de χ s'étend de quelques dixièmes d'électron-volt à plusieurs électrons-volts suivant la nature des cristaux semi-conducteurs et diélectriques. Il résulte de ce qui précède que dans le vide peuvent être émis seulement ceux des électrons ayant passé dans la bande de conduction qui s'approchent de la surface de l'émetteur avec une énergie suffisante pour franchir la barrière de potentiel de hauteur égale à χ, c'est-à-dire des électrons suffisamment chauds. La réduction de l'affinité électronique par le dépôt sur la surface d'un semi-conducteur d'une monocouche de molécules à moment dipolaire élevé (Cs_2O, BaO, CsF et autres) ou de films monoatomiques d'atomes électropositifs (d'atomes du métal alcalin Cs par exemple) permet d'augmenter de façon substantielle le rendement quantique

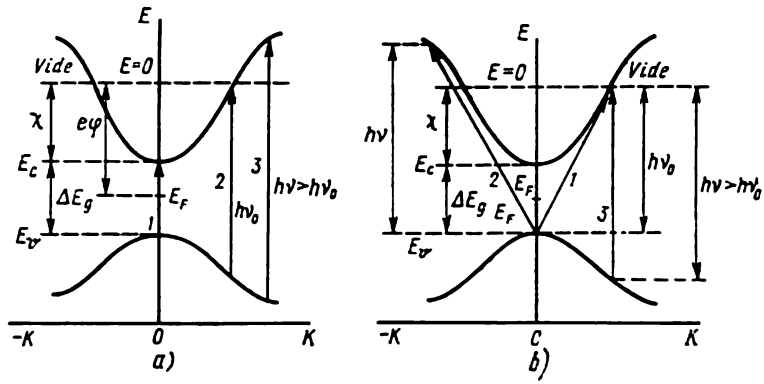


Fig. 10.34

de l'émission photoélectronique surtout dans le cas où on arrive à obtenir une *affinité électronique nulle* ou *négative*. Si les conditions d'affinité électronique négative sont réalisées, l'émission dans le vide devient possible non seulement pour des électrons chauds mais également pour des électrons thermalisés (froids) dont les énergies sont comprises dans un intervalle de l'ordre de kT à compter à partir du bas de la bande de conduction. La profondeur de sortie de tels électrons est égale à la longueur de diffusion (de l'ordre de plusieurs micromètres), c'est-à-dire beaucoup plus grande que la profondeur de sortie des électrons chauds (5 à 10 nm) et la profondeur d'absorption de la lumière dans un semi-conducteur.

Pour obtenir une affinité électronique négative on utilise des semi-conducteurs de type p dans lesquels, lorsqu'ils sont fortement dopés (concentration en impureté acceptrice de l'ordre de 10^{18} à 10^{19} cm^{-3}), le niveau de Fermi se confond (ou presque) avec le haut de la bande de valence. Dans la région superficielle (région S) d'un tel semi-conducteur les bandes d'énergies subissent une courbure du fait que les trous issus de la bande de valence sont captés par des niveaux de surface (en d'autres termes, du fait que les électrons pas-

sent des niveaux de surface à des places vacantes dans la bande de valence). Il est évident qu'une affinité électronique négative peut s'obtenir dans ces conditions si le travail de sortie $e\varphi$ est réduit à une valeur inférieure à la largeur de la bande interdite ΔE_g (fig. 10.35). L'affinité électronique effective se détermine alors par la différence entre la quantité Δ_{cs}, qui caractérise la courbure des bandes (v. § 10.2), et l'affinité électronique ordinaire χ: $\chi_{eff} = \chi - \Delta_{cs}$. Pour le cas représenté sur la fig. 10.35, $\chi_{eff} < 0$ puisque $\chi < \Delta_{cs}$. Pour le même travail de sortie et la même largeur de la bande interdite, dans un semi-conducteur de type n les conditions

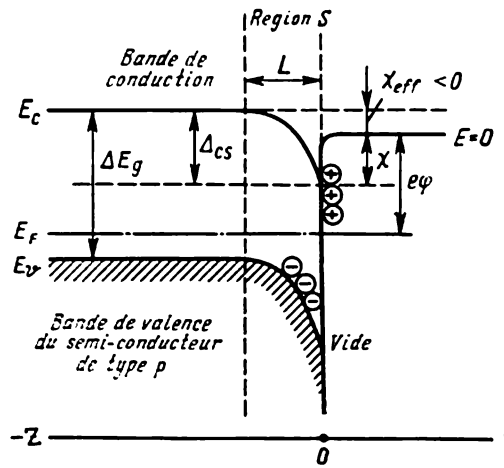


Fig. 10.35

nécessaires pour l'obtention de l'affinité électronique négative sont impossibles à réaliser, car les bandes d'énergies y sont courbées vers le haut, c'est-à-dire qu'une barrière de potentiel additionnelle prend naissance. Dans un semi-conducteur de type p les électrons thermalisés se trouvant dans la région de courbure des bandes deviennent de nouveau chauds parce que leur énergie dans cette région est plus grande que le niveau E_c d'une quantité supérieure à kT. La diffusion des électrons chauds par les phonons peut diminuer le rendement quantique. Pour réduire au minimum cet effet il faut que la largeur L de cette région ne soit pas supérieure au libre parcours moyen L_n de diffusion des électrons chauds par les phonons.

Le premier photoémetteur à affinité électronique négative (plus exactement nulle) a été réalisé par Shir et Van Laar (1965) et non par voie empirique, comme cela se faisait auparavant pour la mise au point des émetteurs à haute efficacité, mais en partant des principes généraux de la physique du solide. Ils ont utilisé la surface d'un cristal de GaAs de type p fortement dopé ($N_{Zn} = 4 \cdot 10^{19}$ cm^{-3}) obtenue par taille du cristal sous un vide très poussé. Après le trai-

tement de cette surface au césium on a obtenu une émission photoélectronique avec un rendement quantique $Y = 50$ % (par rapport à l'énergie absorbée) dans le domaine du visible. Dans l'infrarouge ($\lambda = 0{,}8$ μm), $Y \sim 8$ % (fig. 10.36). La structure de bande de l'arséniure de gallium est montrée sur la fig. 10.37. La largeur de la bande interdite $\Delta E_g = 1{,}4$ eV.

Dans un cristal de GaAs, de même que dans les autres semi-conducteurs du groupe $A^{III}B^{V}$, les transitions optiques sont directes, c'est-à-dire s'effectuent avec la conservation du vecteur d'onde **k**. De telles transitions sont représentées par des flèches verticales dans les fig. 10.34, *a* et 10.37. La probabilité de transitions directes

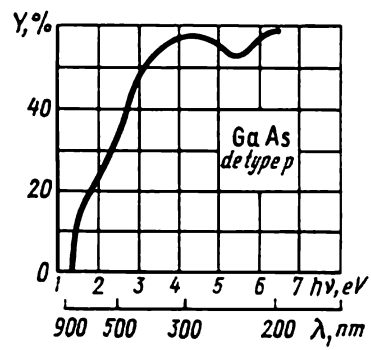


Fig. 10.36

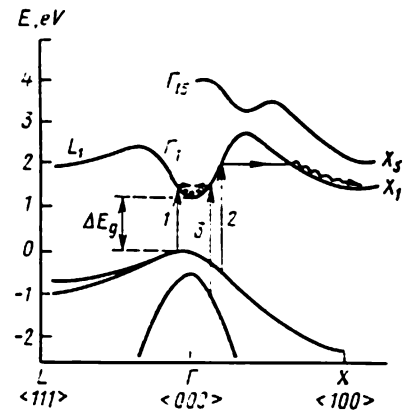


Fig. 10.37

est toujours plus élevée que celle des transitions indirectes au cours desquelles la photoexcitation (ou le processus inverse, la recombinaison) fait intervenir trois particules: un photon, un électron et un phonon (ou un défaut du réseau). Or, on sait que la probabilité de processus à trois particules est nettement inférieure à celles des interactions bipartielles. Dans les semi-conducteurs tels que Ge et Si les transitions optiques sont indirectes (v. fig. 10.34, *b*), c'est-à-dire s'effectuent avec la participation du réseau cristallin. Ceci explique pourquoi de tels semi-conducteurs ne peuvent pas servir d'émetteurs efficaces au voisinage du seuil de fréquence photoélectronique: le coefficient d'absorption de la lumière dans cette région est bien faible. Dans l'arséniure de gallium, les électrons se trouvant dans la région près du seuil sont excités vers le minimum Γ de la bande de conduction (flèche *1* de la fig. 10.37) et s'y thermalisent. Dans le domaine des énergies plus élevées des quanta, la photoexcitation des électrons s'étend à des niveaux situés au-dessus du minimum *X* (flèche *2*). De tels électrons chauds peuvent passer au minimum *X* et s'y thermaliser du fait de sa plus haute densité d'états.

Le mouvement des électrons thermalisés vers la surface de l'émetteur se fait par diffusion. Ecrivons un système de deux équations de diffusion pour les concentrations électroniques n_X et n_Γ qui font intervenir des nombres relatifs des électrons thermalisés au minimum X (A_X) et au minimum Γ (A_Γ) respectivement :

$$-D_X \frac{\partial^2 n_X}{\partial z^2} + \frac{n_X}{\tau_{X\Gamma}} = I(1 - R_{\text{lum}}) A_X \alpha_{\text{lum}} \exp(-\alpha_{\text{lum}} z), \quad (10.66)$$

$$-D_\Gamma \frac{\partial^2 n_\Gamma}{\partial z^2} + \frac{n_\Gamma}{\tau_{\Gamma r}} = \frac{n_X}{\tau_{X\Gamma}} + I(1 - R_{\text{lum}}) A_\Gamma \alpha_{\text{lum}} \exp(-\alpha_{\text{lum}} z). \quad (10.67)$$

Ici, z est la distance le long de l'émetteur (v. fig. 10.35) ; $D_{X\Gamma}$, le coefficient de diffusion ; $\tau_{X\Gamma}$, le temps de relaxation pour les passages des électrons du minimum X au minimum Γ ; $\tau_{\Gamma r}$, le temps de recombinaison (passage des électrons du minimum Γ à la bande de valence ou aux niveaux de pièges) ; I, l'intensité de la lumière incidente ; R_{lum}, le coefficient de réflexion de la lumière ; α_{lum}, le coefficient d'absorption lumineuse.

Dans ces équations, le premier terme caractérise la vitesse de diffusion, le second, la vitesse de départ des porteurs de charges à partir du minimum correspondant. Le terme $n_X/\tau_{X\Gamma}$ détermine dans la première équation la vitesse de passage des électrons du minimum X au minimum Γ, alors que dans la seconde équation il traduit la vitesse d'arrivée des électrons au minimum Γ. Les transitions indirectes à partir du minimum X directement dans la bande de valence sont négligées dans les équations (10.66) et (10.67). Dans le cas d'un échantillon semi-infini, la solution de ce système pour la densité de courant de diffusion traversant la région de courbure des bandes (pour $z = 0$) est de la forme

$$j_X = \frac{eI(1 - R_{\text{lum}}) A_X}{1 + 1/\alpha_{\text{lum}} L_X}, \quad (10.68)$$

$$j_\Gamma = \frac{eI(1 - R_{\text{lum}})}{1 + 1/\alpha_{\text{lum}} L_\Gamma} \left[A_\Gamma + \frac{A_X L_\Gamma}{\alpha_{\text{lum}} L_X (L_X + L_\Gamma)(1 + 1/\alpha_{\text{lum}} L_X)} \right], \quad (10.69)$$

où $L_X = \sqrt{D_X \tau_{X\Gamma}}$ et $L_\Gamma = \sqrt{D_\Gamma \tau_{\Gamma r}}$ sont les longueurs de diffusion.

La probabilité d'émission dans le vide des électrons ayant atteint la surface dépend de l'énergie de ces électrons et de l'état de la surface. En désignant cette probabilité par P, on peut déterminer pour chacun des minimums le rendement quantique Y :

$$Y_X = \frac{P_X j_X}{eI(1 - R_{\text{lum}})} = \frac{P_X A_X}{1 + 1/\alpha_{\text{lum}} L_X}, \quad (10.70)$$

$$Y_\Gamma = \frac{P_\Gamma j_\Gamma}{eI(1 - R_{\text{lum}})} = \frac{P_\Gamma}{1 + 1/\alpha_{\text{lum}} L_\Gamma} \left[A_\Gamma + \frac{A_X L_\Gamma}{\alpha_{\text{lum}} L_X (L_\Gamma + L_X)(1 + 1/\alpha_{\text{lum}} L_X)} \right]. \quad (10.71)$$

Les spectres énergétiques des photoélectrons émis à partir des minimums Γ et X doivent être différents. Ceci permet de séparer les courants j_X et j_Γ et de comparer les courbes expérimentales Y_X ($h\nu$), Y_Γ ($h\nu$) avec les courbes théoriques calculées à l'aide des formules (10.70) et (10.71) pour certaines valeurs choisies des paramètres P_X, P_Γ et L_X, L_Γ. Les résultats d'une telle comparaison pour un monocristal de GaAs taillé sous vide, dopé au Zn (10^{19} cm^{-3}) et recouvert d'une couche d'oxyde de césium, sont indiqués sur la fig. 10.38. Les courbes théoriques sont calculées pour $P_X = 0{,}54$, $L_X = 0{,}03$ μm ; $P_\Gamma = 0{,}18$, $L_\Gamma = 1{,}573$ μm. On voit que la théorie est en bon accord avec l'expérience. C'est seulement pour des énergies $h\nu > 2$ eV que les valeurs expérimentales de Y_Γ excèdent les valeurs théoriques. Il est probable que pour de telles valeurs de $h\nu$ une partie considérable des électrons sont produits au voisinage de la surface et sont émis dans le vide sans avoir réussi à se thermaliser. La probabilité de sortie P_Γ est plus élevée pour des électrons chauds que pour des électrons thermalisés.

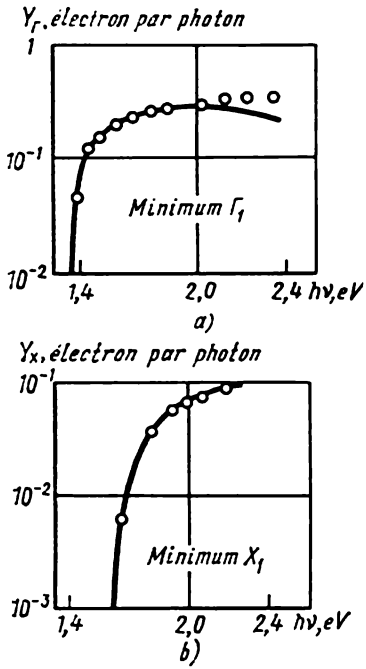


Fig. 10.38

La couche superficielle s représentée sur la fig. 10.35 conventionnellement par deux droites verticales peut être constituée soit par des dipôles orientés, par exemple Cs—O (dans le cas des revêtements monocouches), soit par des couches semi-conductrices minces possédant des propriétés volumiques bien déterminées, c'est-à-dire certaines valeurs données de la largeur de la bande interdite, de l'affinité électronique et du travail de sortie (avec l'épaisseur des couches de plusieurs dizaines de nanomètres, très supérieure à l'épaisseur d'une monocouche). Dans ce dernier cas, la différence entre les largeurs de la bande interdite du semi-conducteur-support et de la couche d'un autre semi-conducteur (par exemple, d'une couche de Cs_2O de 5 à 10 nm d'épaisseur déposée sur le premier semi-conducteur) peut provoquer la création d'une hétérojonction (fig. 10.39). L'oxyde de césium est un semi-conducteur de type n ayant une concentration des donneurs de l'ordre de 10^{19} cm^{-3}. Dans Cs_2O, la largeur de la bande interdite $\Delta E_g = 2$ eV, le travail de sortie $e\varphi = 0{,}7$ eV et l'affinité électronique $\chi = 0{,}45$ eV. A la frontière entre GaAs et Cs_2O il se forme une barrière intermédiaire étroite de forme triangulaire de

près de 1,1 eV de hauteur que les électrons thermalisés peuvent franchir au sommet par effet tunnel. La présence d'une telle barrière permet d'expliquer en particulier la variation de courbure des ca-

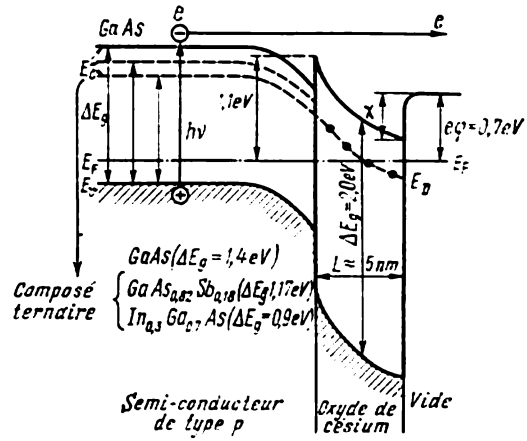


Fig. 10.39

ractéristiques spectrales de l'émission photoélectronique dans la région de $h\nu \approx 1,1$ eV par la limitation de son seuil par la barrière intermédiaire (fig. 10.40). Dans ce cas l'émission photoélectronique pour $h\nu > 1,1$ eV peut être considérée comme une émission par-dessus la barrière des électrons thermalisés obéissant à la distribution énergétique de Boltzmann.

Pour obtenir une photosensibilité suffisante à des fréquences moins élevées, on a recours à des semi-conducteurs dont la bande interdite est moins large que celle de GaAs. On emploie, par exemple, des composés ternaires des éléments des groupes III et V du Tableau périodique (GaAsP, InAsP, InGaP, InGaAsP et autres). La figure 10.40 montre les caractéristiques spectrales pour quelques-uns de tels émetteurs à l'affinité électronique négative. Les photocathodes de ce type se caractérisent par la plus haute sensibilité intégrale (jusqu'à 2000 μA/lm), une faible émission thermoélectronique propre

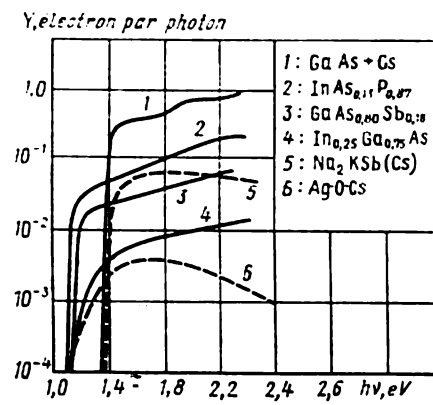


Fig. 10.40

à la température ordinaire (de l'ordre de 10^{-14} à 10^{-16} A/cm^2) [1] et une sensibilité uniforme dans une large gamme de fréquences jusqu'au seuil de fréquence photoélectronique. Leur rendement quantique dans la région près du seuil de fréquence photo-électronique atteint quelques pour cent.

Les photocathodes les plus répandues, utilisées avant l'apparition des photoémetteurs à affinité électronique négative, étaient: au césium sur support d'argent oxydé (Ag—O—Cs), au césium sur antimoine (Cs_3Sb), multialcaline (Na_2KSb), au césium-bismuth sur support d'argent (Cs_3Bi + Ag). Ces photocathodes sont encore utilisées actuellement. Parmi les cathodes de types ordinaires, ce sont les photocathodes multialcalines qui possèdent la plus grande sensibilité (400 à 600 μA/lm). Leur seuil de fréquence photoélectronique correspond à λ_0 = 800 à 850 nm et le maximum de sensibilité, à λ = 500 nm. La sensibilité intégrale des photocathodes au césium sur support d'argent oxydé atteint 60 à 80 μA/lm. Leur caractéristique spectrale comporte deux maximums: pour $\lambda_1 \approx$ 700 à 750 nm et $\lambda_2 \approx$ 350 nm. Le seuil de fréquence photoélectronique de cette photocathode correspond à λ_0 = 1200 à 1400 nm. La photocathode au césium sur antimoine se caractérise par une sensibilité intégrale jusqu'à 100 μA/lm, un maximum de sensibilité à λ_0 = 425 à 475 nm et un seuil de fréquence photoélectronique correspondant à λ_0 = = 700 nm.

Pour les semi-conducteurs tels que Ge, Si, Te, B, CdS, CdSe, InSb, InSe, HgSe, HgTe et certains autres, le rendement quantique ne dépasse pas 10^{-4} à 10^{-3} électron par photon, si l'on ne prend pas de mesures spéciales en vue de réduire le travail de sortie des électrons. La fonction $Y(h\nu)$ dans la région près du seuil de fréquence photoélectronique s'écarte de la forme parabolique et se décrit par l'expression

$$Y(h\nu) = a\,(h\nu - h\nu_0)^m, \qquad (10.72)$$

où a et m sont des paramètres caractéristiques d'un émetteur donné.

Dans le cas des semi-conducteurs extrinsèques, le rendement quantique Y augmente avec la concentration des impuretés. La profondeur de sortie des photoélectrons de dépasse pas 5 à 10 nm. Le maximum de spectre énergétique correspond généralement à une énergie de 0,1 à 0,6 eV, et le spectre énergétique a une forme plus complexe que pour les métaux.

Emission photoélectronique par les diélectriques. — L'émission photoélectronique à partir des diélectriques offre plusieurs particularités. La plus étudiée est l'émission par des composés alcalino-halogè-

---

[1] Les faibles valeurs des courants d'émission thermoélectronique par GaAs + Cs_2O et d'autres photocathodes à semi-conducteurs de type p à affinité électronique négative s'expliquent par le fait qu'à la température ordinaire, en l'absence d'irradiation, la concentration d'équilibre des électrons dans la bande de conduction est peu élevée (de l'ordre de 10^{-6} cm^3 pour une concentration des accepteurs de l'ordre de 10^{19} cm^{-3}).

nes (NaCl, KCl, RbI et autres) et par des oxydes des métaux alcalino-terreux (BaO, MgO et autres). La largeur de la bande interdite dans de telles substances est de 5 à 12 eV, c'est-à-dire que l'absorption propre se situe dans le domaine ultraviolet (UV) du spectre ou dans l'ultraviolet de vide. Dans les domaines visible et ultraviolet le photocourant n'est émis que par des cristaux contenant des centres de coloration (centres F et autres). Les valeurs du rendement quantique Y dans cette partie du spectre (région I de la fig. 10.41) sont faibles (10^{-6} à 10^{-4} électron par photon). Les photoélectrons sont émis s'il y a photoionisation des centres F dont la concentration dépend du traitement préalable des cristaux (illumination avec la lumière ultraviolette, bombardement par électrons, etc.). Dans la région d'absorption excitonique (région II de la fig. 10.41) le rendement quantique atteint 10^{-4} à 10^{-3} électron par photon. Le mécanisme de l'émission photoélectronique dans cette région consiste en ionisation des centres F par des excitons en mouvement à l'intérieur du cristal.

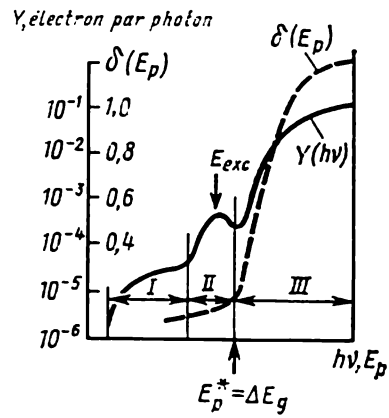


Fig. 10.41

La probabilité d'un tel processus est nettement plus grande que celle d'ionisation directe d'un centre F. Pour $h\nu > E_e$ (E_e étant l'énergie suffisante pour la création d'un exciton), le rendement quantique Y accuse une brusque croissance (jusqu'à 0,1 à 0,5) par suite de l'excitation des électrons de la bande de valence dans la bande de conduction vers des niveaux d'énergie $E \geqslant \chi$ (région III de la fig. 10.41). Le rendement quantique élevé de l'émission photoélectronique par les cristaux alcalino-halogènes s'explique premièrement par ce que les pertes d'énergie lors du mouvement des électrons chauds des régions profondes vers la surface du cristal sont faibles (la grande largeur de la bande interdite et l'absence d'électrons dans la bande de conduction ne rendent possibles que les interactions avec les phonons). Deuxièmement, ces cristaux se caractérisent en règle générale par de faibles valeurs de l'affinité électronique χ (0,1 à 1 eV). Dans la région de $h\nu = 10$ à 20 eV, la courbe $Y(h\nu)$ présente plusieurs maximums et minimums qui sont corrélés avec l'allure de la courbe de l'absorption optique $\alpha_{lum}(\nu)$. Ceci montre que l'émission photoélectronique à partir des diélectriques se détermine essentiellement par les processus de photoexcitation des électrons et non par les processus de leur sortie. Les pertes d'énergie croissent brusquement pour des énergies des électrons chauds $E > 2\Delta E_g$ parce que dans ce cas les photoélectrons peuvent eux-mêmes interagir avec les électrons

de la bande de valence. Pour $2\Delta E_g < h\nu < 2\Delta E_g + \chi$ une telle diffusion ne peut entraîner qu'une diminution du photocourant, car au lieu d'un seul électron rapide dans la bande de conduction sont créés deux électrons lents incapables de sortir dans le vide. Pour $2\Delta E_g + \chi < h\nu < 2(\Delta E_g + \chi)$ un seul, et pour $h\nu > 2(\Delta E_g + \chi)$ deux électrons peuvent quitter la cathode. Ces particularités de l'émission photoélectronique par les diélectriques se manifestent nettement dans les spectres énergétiques des photoélectrons: pour $h\nu > 2\Delta E_g$ le nombre d'électrons rapides dans le spectre diminue brusquement, alors que celui d'électrons lents augmente. Une modification analogue du spectre s'observe également dans le cas où la source d'électrons commence à être constituée par des bandes situées au-dessous de la bande de valence.

L'émission photoélectronique par les métaux, les semi-conducteurs et les diélectriques peut également s'observer dans le domaine des rayons X du spectre. Les photoélectrons peuvent être arrachés par des rayons X durs à des différentes couches de l'atome, y compris à la couche K. Le remplissage des lacunes qui se créent dans des couches inférieures s'accompagne d'émission de photons X et d'électrons Auger (v. § 6.5). L'irradiation des solides avec un rayonnement X caractéristique est utilisée dans la méthode de *spectroscopie électronique pour l'analyse chimique* (SEAC). Dans cette méthode on détermine la composition chimique des échantillons en mesurant l'énergie des photoélectrons $E = h\nu - E_K$ (ou $h\nu - E_L$, etc.) à l'aide d'analyseurs d'énergie électroniques (v. chap. 2).

§ 10.8. Emission électronique secondaire

Spectre énergétique des électrons secondaires. — L'émission d'électrons par un corps solide (ou liquide) résultant de son bombardement par un faisceau d'électrons primaires est appelée *émission électronique secondaire* (EES). Ce phénomène, découvert par Austin et Starke (1902), représente une superposition complexe de plusieurs processus mutuellement liés: les diffusions élastique et inélastique des électrons primaires, l'excitation des électrons internes qui sont des électrons secondaires vrais, leur mouvement vers la surface et leur sortie dans le vide. Le caractère complexe que présente le phénomène d'émission secondaire se manifeste nettement dans le spectre énergétique des électrons $N(E_s)$ secondaires (fig. 10.42). De tels spectres peuvent s'obtenir à l'aide d'analyseurs sphériques à champ retardateur ainsi qu'à l'aide d'analyseurs à déviation des électrons dans des champs électriques ou magnétiques (v. chap. 2). Comme il est facile de le constater sur la fig. 10.42, le spectre peut être divisé en trois régions caractéristiques. Pour des énergies moyennes des électrons primaires (E_p = 100 eV à 1 keV) la plus grande part du spectre est occupée par des électrons secondaires vrais qui sont des électrons lents (région I). Le rapport du nombre de ces électrons au nombre d'électrons primaires qui ont provoqué l'émission est appelé

coefficient (ou *taux*) *d'émission secondaire vraie* et désigné par la lettre δ.

Les régions *II* et *III* correspondent à des électrons primaires inélastiquement et élastiquement réfléchis. Comme frontière conventionnelle entre les régions *I* et *II* on a choisi la valeur de l'énergie des électrons secondaires $E_s = 50$ eV. Les électrons d'énergies $0 < E_s < 50$ eV sont considérés comme des électrons secondaires vrais et ceux d'énergies 50 eV $< E_s < E_p$ comme inélastiquement réfléchis. Il est évident qu'une telle délimitation n'a un sens que si l'énergie des électrons primaires $E_p > 50$ eV. Le *coefficient de réflexion*

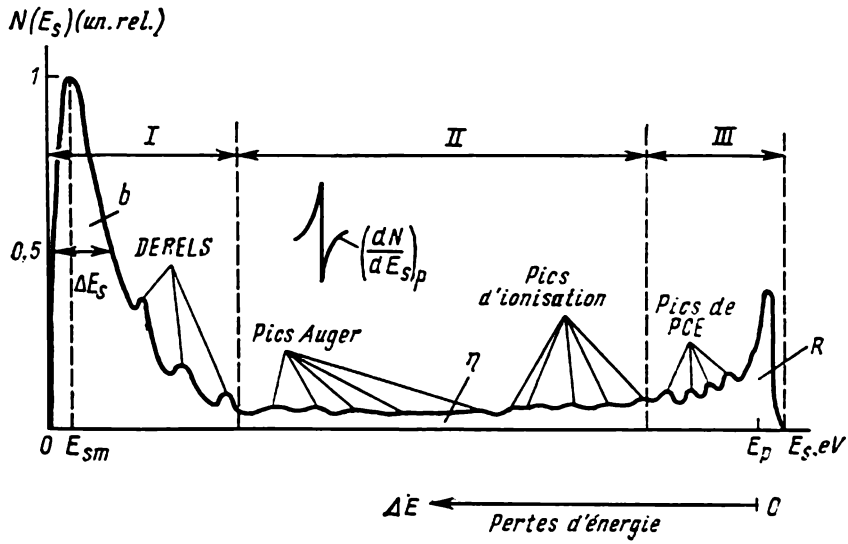


Fig. 10.42

inélastique (CRI) η est le rapport du nombre d'électrons d'énergie $E_s \geqslant 50$ eV au nombre d'électrons primaires. Il comprend généralement aussi le *coefficient de réflexion élastique* (CRE) *R* qui est défini par le rapport du nombre d'électrons réfléchis sans pertes d'énergie (ou avec des pertes très faibles, inférieures par exemple à 1 eV) au nombre d'électrons primaires. Ceci est admissible vu que pour $E_p > 50$ eV le CRE ne dépasse pas 10 %.

A gauche du pic de réflexion élastique d'électrons qui a lieu pour $E_s = E_p$ le spectre comporte un groupe de maximums correspondant à des électrons primaires qui ont subi lors de l'interaction avec la cible des pertes d'énergies discrètes caractéristiques de la substance donnée. Ce sont des pics dits *de pertes d'énergie caractéristiques* (PCE). Les petits pics observés dans les régions *I* et *II* sont dus aux électrons Auger (v. § 6.5) qui sont créés lorsque les lacunes dans les bandes inférieures sont remplies lors des passages des électrons depuis des

bandes plus élevées. Pour rendre plus visibles ces pics (inflexions) de la courbe $N(E_s)$ on effectue la dérivation de cette courbe (v. § 2.4). Dans la région I, une partie de pics est due à la diffusion élastique par résonance des électrons lents près des seuils des canaux inélastiques (DERELS).

Le spectre des électrons secondaires vrais est représenté par une courbe comportant un maximum pour une certaine valeur $E_s = E_{sm}$. Pour les métaux et les semi-conducteurs, $E_{sm} = 1{,}5$ à 3,5 eV, de plus, la valeur de E_{sm} dépend périodiquement du numéro atomique Z. La demi-largeur du spectre $\Delta E_s = 3$ à 10 eV. Pour les métaux, la forme du spectre énergétique des électrons secondaires vrais $N(E_s)$ et les quantités E_{sm} et ΔE_s sont pratiquement indépendantes de l'énergie des électrons primaires pour $E_p \gtrsim 20$ eV. Pour $E_p < 20$ eV la position du maximum E_{sm} se déplace vers des énergies plus faibles. Lorsque l'énergie E_p est inférieure au travail de sortie $e\varphi$, le maximum des électrons secondaires vrais disparaît, c'est-à-dire que le spectre est constitué essentiellement par des électrons élastiquement réfléchis. La quantité $E_p^* \approx e\varphi$ est considérée comme *seuil d'émission secondaire* des métaux.

Pour les diélectriques le maximum de spectre énergétique est déplacé vers des énergies plus faibles (généralement $E_{sm} \approx 1$ eV) et est plus étroit que pour les métaux ($\Delta E_s \approx 1{,}5$ à 3 eV). Ainsi, les électrons secondaires émis par les métaux sont plus chauds que les électrons émis par les diélectriques. Le seuil d'émission secondaire vraie par les diélectriques correspond à $E_p^* \approx \Delta E_g$, ΔE_g étant la largeur de la bande interdite, c'est-à-dire qu'il est lié à l'excitation des électrons de la bande de valence. Pour $E_p < \Delta E_g$ le spectre comprend principalement des électrons d'énergie voisine de E_p. Pour les métaux alcalino-halogènes qui se caractérisent par une faible affinité électronique χ, le commencement d'une brusque croissance du coefficient d'émission secondaire vraie δ coïncide avec la frontière de l'absorption optique propre $\alpha_{\text{lum}}(h\nu)$ et avec le commencement d'une croissance brusque du rendement quantique de l'émission photoélectronique $Y(h\nu)$ (v. fig. 10.41).

De même que l'émission photoélectronique, le bombardement par des électrons lents ($E_p < \Delta E_g$) des cristaux colorés contenant des centres F peut donner lieu à une émission secondaire à partir des niveaux des centres F. Ce cas correspond à une émission secondaire « extrinsèque » et non intrinsèque par les diélectriques.

Le coefficient d'émission secondaire par réflexion σ vaut la somme du coefficient d'émission secondaire vraie δ et du coefficient de réflexion inélastique :

$$\sigma = \delta + \eta. \tag{10.73}$$

Dans le cas où l'émission secondaire s'observe à partir de la face opposée de la cible, c'est-à-dire lors de l'émission par transmission à travers des films minces, le coefficient d'émission secondaire est désigné par la lettre Σ. Il est égal à la somme du coefficient d'émis-

sion secondaire vraie désigné ici par Δ et du coefficient de « transparence » électronique D du film :

$$\Sigma = \Delta + D. \tag{10.74}$$

De même que lors de l'émission secondaire par réflexion on considère que tous les électrons d'énergies $E_p \geqslant E_s \geqslant 50$ eV sont des électrons primaires inélastiquement diffusés. Ce sont eux qui déterminent la valeur du coefficient D. Pour $\Delta \gg D$, $\Sigma \approx \Delta$ (v. fig. 10.53).

Statistique de l'émission secondaire. — Le coefficient d'émission secondaire (de même que les autres coefficients de l'émission par réflexion et par transmission) est une grandeur statistique, c'est-à-dire caractérisée par une valeur moyenne pondérée pour un grand nombre d'actes élémentaires d'émission :

$$\sigma = \sum_{N_s}^{N_{sm}} N_s P_N \Big/ \sum_{N_s}^{N_{sm}} P_N = \sum_{N_s}^{N_{sm}} N_s P_N, \tag{10.75}$$

où $N_s = 0, 1, 2, 3, \ldots, N_{sm}$ est le nombre d'électrons émis par une surface dans chaque acte d'émission distinct (par le choc d'un électron primaire) ; P_N, la probabilité d'émission de N_s électrons dans un acte d'émission pour des valeurs données de l'énergie E_p de l'électron primaire et de l'angle d'incidence φ de l'électron frappant la cible.

Le nombre d'électrons N_s émis dans différents actes est différent. La limite supérieure dans la somme (10.75) ne peut pas être égale à l'infini lorsque la valeur de E_p est finie. Elle se détermine par le nombre maximal d'électrons qui peuvent être émis par une substance donnée pour une énergie donnée de l'électron primaire. La définition ordinaire du coefficient d'émission secondaire σ (ou Σ) comme étant égal au nombre moyen d'électrons secondaires arrachés par le choc d'un électron incident

$$\sigma = N_s/N_p = i_s/i_p \tag{10.76}$$

(où N_s et N_p est le nombre d'électrons secondaires et primaires arrachés à la cible ou frappant la cible par unité de temps respectivement) n'est valable que lorsque N_p est grand ($N_p \gg 1$). Lorsque $N_p \to 1$, la notion de coefficient d'émission secondaire perd sa signification physique. Dans ce cas on caractérise le phénomène d'émission d'électrons secondaires par la distribution des probabilités P_N d'émission de N_s électrons secondaires. On convient de donner à cette distribution le nom de *distribution de l'amplitude des actes d'émission secondaire* ou de *statistique de l'émission secondaire*. En principe, la statistique de l'émission secondaire permet d'obtenir plus de renseignements tant sur le mécanisme de l'émission secondaire que sur les propriétés des émetteurs que les mesures des valeurs moyennes de N_s. Les études ont montré que pour de faibles énergies

des électrons primaires ($E_p \lesssim 200$ eV) la statistique de l'émission secondaire obéit à la *distribution de Poisson*:

$$P_N = \frac{\sigma^{N_s} e^{-\sigma}}{N_s!}, \tag{10.77}$$

alors que pour $E_p > 200$ eV elle s'écarte de cette loi : pour de grands N_s ($N_s > 4$ à 5), les valeurs expérimentales de P_N sont plus élevées que celles données par la distribution de Poisson.

La valeur de l'espérance mathématique du carré de l'écart par rapport à la valeur moyenne est appelée *dispersion* D_s d'une distribution. Dans le cas de la distribution de Poisson

$$D_s = \sigma = \sum_{N_s} P_{N_s} (N_s - \langle N_s \rangle)^2 = \sum_{N_s} P_{N_s} N_s = \langle N_s \rangle. \tag{10.78}$$

Ainsi le coefficient d'émission secondaire σ est égal à l'espérance mathématique de la quantité N_s ou au moment de premier ordre de la distribution $P(N_s)$. Les valeurs de $P(N_s)$ peuvent être déterminées d'après les fluctuations du courant secondaire. D'après Schottky, les fluctuations du courant d'émission thermoélectronique non limitée par une charge d'espace se décrivent par la relation

$$\langle (I_T - i_T)^2 \rangle = \langle \Delta i_T^2 \rangle = 2ei_T \Delta\nu, \tag{10.79}$$

où I_T, i_T sont respectivement les valeurs instantanée et moyenne du courant thermoélectrique ; $\Delta\nu$ est la gamme de fréquences d'un circuit branché sur la diode à cathode thermoélectronique.

Cette relation a été obtenue dans l'hypothèse où chacun des thermoélectrons est émis indépendamment l'un de l'autre. Dans le cas de l'émission secondaire, lorsque dans chaque acte élémentaire peut être émis non un seul mais un groupe de N_s électrons, l'expression (10.79) prend la forme suivante :

$$\langle (I_{sN} - i_{sN})^2 \rangle = \langle \Delta i_{sN}^2 \rangle = 2eN_s i_{sN} \Delta\nu, \tag{10.80}$$

où I_{sN} et i_{sN} sont les valeurs instantanée et moyenne du courant secondaire.

Au groupe de N_s électrons correspond un courant secondaire

$$i_{sN} = P_{N_s} N_s i_p \tag{10.81}$$

(ici i_p est le courant primaire).

En introduisant (10.81) dans (10.80) et en sommant sur toutes les valeurs possibles de N_s, on obtient l'expression suivante pour le carré des fluctuations du courant secondaire :

$$\langle (I_{sm} - i_{sm})^2 \rangle = \langle \Delta i_{sm} \rangle^2 = \sum_{N_s} \langle (I_{sN} - i_{sN})^2 \rangle = 2ei_p \Delta\nu \sum_{N_s=0}^{N_{sm}} N_s^2 P_N. \tag{10.82}$$

Ainsi, les valeurs des fluctuations du courant d'émission secondaire et donc celles du bruit d'émission secondaire se déterminent par le moment du second ordre de la distribution de P_{N_s}. On convient de caractériser les fluctuations du courant d'émission secondaire par la quantité

$$\varkappa_s = i_{Tm}/i_{sm}, \tag{10.83}$$

où i_{Tm} est le courant de saturation d'une diode à vide produisant un bruit de grenaille de même puissance qu'un appareil à courant d'émission secondaire i_{sm}. En égalant entre elles les expressions (10.79) et (10.82), on obtient

$$(i_{Tm}/i_p) = \sum_{N_s=0}^{N_{sm}} N_s^2 P_{N_s}. \tag{10.84}$$

Pour établir les relations entre les quantités mesurées expérimentalement (σ, $\varkappa_s$) et les quantités cherchées (P_{N_s}), on peut écrire les équations suivantes:

$$\sum_{N_s} p_{N_s} = 1, \tag{10.85}$$

$$\sum_{N_s} N_s P_{N_s} = \sigma, \tag{10.86}$$

$$\sum_{N_s} N_s^2 P_{N_s} = \varkappa_s \sigma. \tag{10.87}$$

Pour $N_s \leqslant 2$ le système de ces équations permet de déterminer les probabilités P_0, P_1 et P_2, par exemple pour des valeurs suffisamment petites ou grandes de E_p, c'est-à-dire lorsque le coefficient σ est faible. Pour $N_s > 2$ les équations (10.85) à (10.87) ne permettent de trouver que la limite inférieure pour le nombre maximal d'électrons secondaires N_{sm} libérés par un électron primaire. Dans de tels cas les probabilités sont mesurées par comptage des électrons à l'aide de compteurs à semi-conducteurs. La statistique de l'émission secondaire peut également être étudiée en soumettant au bombardement électronique une petite particule de substance chargée et « suspendue » à l'aide d'un champ électrique entre les armatures d'un condensateur à vide de Millikan.

Les semi-conducteurs à affinité électronique négative peuvent émettre dans le vide non seulement des électrons chauds mais également des électrons secondaires thermalisés (froids). La statistique de l'émission d'électrons secondaires froids doit différer des distributions de l'amplitude P_{N_s} lors de l'émission d'électrons chauds: elle doit être analogue à des fluctuations de courant de Schottky lors de l'émission thermoélectronique, car lors de la diffusion des électrons vers la surface chaque électron secondaire est émis indépendamment l'un de l'autre et non par des « paquets » de N_s électrons

comme ceci se fait lors de l'émission secondaire à partir des substances à affinité électronique positive.

Dispersion temporelle de l'émission secondaire. — Le déroulement de l'émission secondaire dans le temps se caractérise par une *dispersion temporelle*, c'est-à-dire par une distribution dans le temps des actes d'émission d'électrons secondaires. On suppose généralement que cette distribution est traduite par une courbe de Gauss dont la demi-largeur $\Delta\tau_s \lesssim 10^{-12}$ s est de l'ordre de grandeur du temps de thermalisation des porteurs de charges chauds. L'intervalle de temps τ_s qui s'écoule entre le commencement de l'excitation et le maximum de la courbe de distribution est appelé *temps de retard de l'émission secondaire*. Pour le groupe principal d'électrons secondaires vrais c'est le temps nécessaire pour l'établissement de la fonction de distribution d'équilibre des électrons secondaires internes (chauds) suivant les valeurs possibles des énergies. Ce temps est de l'ordre de 10^{-14} s et moins.

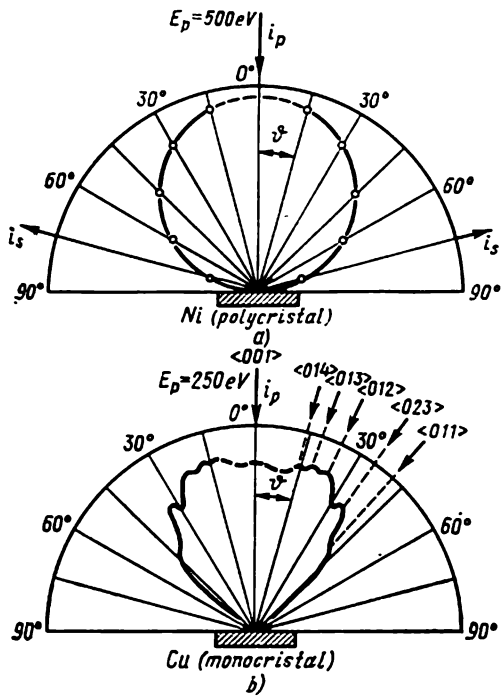


Fig. 10.43

On peut évaluer le temps de retard τ_s en partant des considérations élémentaires si l'on connaît la profondeur de sortie effective λ_δ des électrons secondaires vrais et la vitesse la plus probable de mouvement des électrons secondaires internes $\tilde{v}_s = (2E_{sm}/m_e)^{1/2}$. L'estimation donne pour τ_s une valeur de l'ordre de 10^{-14} à 10^{-13} s. Le temps nécessaire à l'excitation des électrons secondaires internes est encore plus petit (de l'ordre de 10^{-16} à 10^{-15} s). Dans le cas de l'émission d'électrons thermalisés à partir des substances à affinité électronique négative le temps d'atténuation τ_s de l'émission après la cessation de l'excitation se détermine par la durée de vie des électrons dans la bande de conduction $\tau = \Lambda_n^2/D_e$, où Λ_n est la longueur de diffusion; $D_e = \mu_e kT/e$, le coefficient de diffusion; μ_e, la mobilité des électrons. Par exemple, pour GaP ($\mu_e = 200$ cm²/(V·s)) à $T = 300$ K, le coefficient de diffusion $D_e = 5$ cm²/s, ce qui donne pour $\Lambda_n = 0{,}2$ μm un temps d'atténuation de l'émission $\tau_s = \tau = 10^{-10}$ s. Pour Si ($\mu_e = 1000$ cm²/(V·s)) à $T = 300$ K, le coefficient

de diffusion $D_e = 25$ cm²/s et donc pour $\Lambda_n = 5$ μm on obtient $\tau_s = \tau = 10^{-8}$ s. Une étude plus détaillée du comportement en fréquence des émetteurs exige que l'on dispose des renseignements sur le procédé de leur excitation (par réflexion ou par transmission) et sur les dimensions des échantillons, mais la conclusion générale qu'on peut tirer est que l'inertie de l'émission secondaire est plus grande pour les électrons thermalisés que pour les électrons chauds.

Distribution spatiale des électrons secondaires. — Pour des cibles polycristallines à surface lisse, la distribution des électrons secondaires vrais lents selon les angles de sortie ϑ se décrit par une loi cosinusoïdale :

$$(\Delta i_s(\vartheta)/\Delta\vartheta) \backsim \cos\vartheta, \quad (10.88)$$

où ϑ est l'angle de sortie d'un électron secondaire compté à partir de la normale à la surface (fig. 10.43, *a*).

Pour les monocristaux, les diagrammes polaires de la distribution angulaire des électrons possèdent une structure fine marquée dont les maximums correspondent aux directions cristallographiques ⟨*hkl*⟩ à structure compacte (fig. 10.43, *b*). L'émission d'un plus grand nombre d'électrons lents dans ces directions signifie que dans une cible monocristalline la distribution de l'excitation des électrons secondaires internes n'est pas uniforme. La cause en est la diffraction des électrons primaires par les atomes des divers plans du monocristal. Le calcul basé sur la *théorie dynamique de la diffraction* montre que les courants d'électrons élastiquement réfléchis qui se déplacent le long des lignes d'atomes à structure compacte font naître, sur leur trajet vers la surface, des électrons secondaires qui sont émis dans le vide de préférence dans les mêmes directions que les électrons primaires élastiquement et inélastiquement réfléchis. La même cause détermine l'apparition de la structure fine la plus manifeste, dont l'intensité dépend de la température, également sur les autres caractéristiques principales de l'émission secondaire par des monocristaux : $R(E_p)$, $\eta(E_p)$, $\sigma(E_p)$, $R(\varphi)$, $\eta(\varphi)$, $\sigma(\varphi)$, $\delta(\varphi)$. La figure 10.44, *b* montre à titre d'exemple la variation du coefficient d'émission secondaire δ en fonction de l'angle d'incidence φ du faisceau d'électrons primaires frappant la face (111) d'un monocristal de silicium pour $E_p = 2$ keV. Pour des cibles polycristallines ou

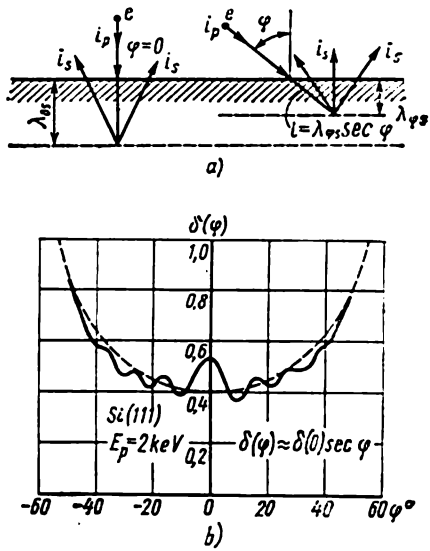


Fig. 10.44

amorphes la variation $\delta(\varphi)$ a la forme d'une courbe progressivement croissante. Pour de nombreux métaux l'allure continue de la courbe traduisant la fonction $\delta(\varphi)$ dans la région de faibles énergies E_p se décrit par la formule empirique suivante :

$$\delta = F \exp(-\beta \cos\varphi)\left(1 + \frac{\beta}{3}\cos\varphi + \frac{\beta^2}{10}\cos^2\varphi + \ldots\right), \qquad (10.89)$$

où F et β sont des constantes pour une substance donnée.

La croissance de δ lorsque φ augmente est liée à une diminution de l'épaisseur $\lambda_{\varphi s}$ de la couche dans laquelle sont excités et à partir de laquelle sont émis les électrons secondaires internes. La probabilité d'émission d'électrons secondaires augmente lorsque $\lambda_{\varphi s}$ diminue (fig. 10.44, *a*).

Variation des coefficients de réflexion élastique et inélastique des électrons en fonction de l'énergie E_p des électrons primaires et du nombre atomique Z de l'élément. — Les courbes typiques traduisant la variation du coefficient de réflexion inélastique avec l'énergie des

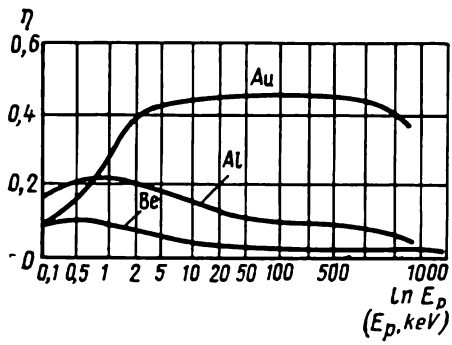


Fig. 10.45

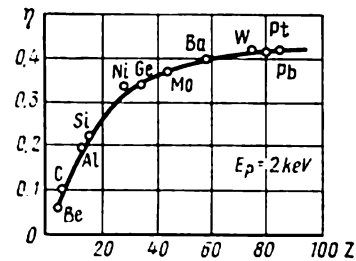


Fig. 10.46

électrons primaires $\eta(E_p)$ sont montrées sur la fig. 10.45. La courbe de variation $\eta(Z)$ est représentée sur la fig. 10.46. Le coefficient de réflexion élastique a les valeurs les plus élevées pour de faibles énergies des électrons. Pour des surfaces métalliques propres et des semi-conducteurs élémentaires (Ge, Si et autres) les valeurs maximales du coefficient de réflexion élastique (CRE) dans la région d'énergies $E_p = 3$ à 10 eV sont $R_m = 0{,}1$ à 0,35. Pour des diélectriques à faible affinité électronique (NaCl, KCl, MgO, BaO et autres), le coefficient de réflexion élastique est plus élevé ($R_m \approx 0{,}5$ à 0,8) que pour les métaux. Quand la hauteur de la barrière de potentiel *I* est réduite par dépôt sur la surface métallique ou semi-conductrice de couches monomoléculaires de molécules polaires BaO ou d'atomes Cs, la valeur du coefficient de réflexion élastique augmente brusquement.

Tout de suite après avoir passé par son maximum sur la courbe $R(E_p)$, qui se situe toujours dans la région de faibles énergies, le coefficient de réflexion élastique commence à décroître au fur et à mesure que E_p augmente et la partie descendante de la courbe présente certaines particularités (gradins, maximums) dont une partie est de nature différente de celle de diffraction même pour des monocristaux. Pour étudier plus en détail ces particularités et obtenir une *variation de la densité spectrale des électrons élastiquement réfléchis en fonction de l'énergie*, on utilise généralement au lieu de la courbe $R(E_p)$ sa dérivée par rapport à l'énergie, c'est-à-dire la courbe $dR(E_p)/dE_p$ (fig. 10.47). Sur cette figure les flèches indiquent les

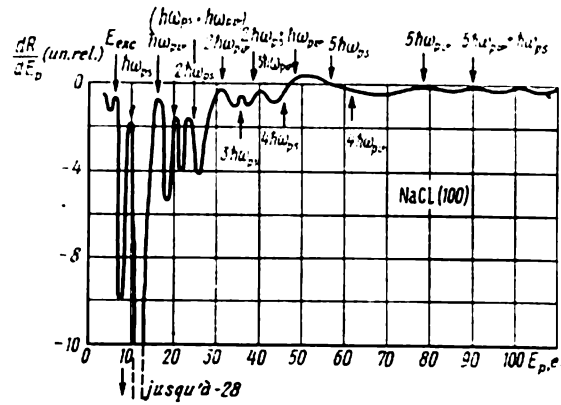


Fig. 10.47

positions théoriques des résonances correspondant à divers modes (simples, multiples, hybrides) des oscillations de plasma des électrons de valence dans le chlorure de sodium ($\hbar\omega_{ps}$ étant un plasmon de surface et $\hbar\omega_{pv}$, un plasmon de volume). La flèche E_{exc} correspond au pic d'absorption excitonique de la lumière dans NaCl, connue dans la littérature spécialisée, qui se situe dans l'ultraviolet de vide. La région de brusque décroissance de dR/dE_p au voisinage de $E_p \approx$ $\approx$ 10 eV correspond à la région d'absorption propre de la lumière par un cristal de NaCl et au seuil d'émission secondaire intrinsèque (v. fig. 10.41).

Dans le cas des cibles monocristallines, les électrons élastiquement réfléchis sont représentés tant par des électrons diffusés de façon cohérente par les atomes se trouvant à la surface et immédiatement sous la surface du réseau cristallin que par le fond de diffusion non cohérente. L'interférence des ondes électroniques cohérentes dans l'espace devant la cible produit une image de diffraction de la surface de la cible. C'est sur le phénomène de *diffraction des électrons lents* (E_p = 50 à 150 eV) (DEL) qu'est basée une des méthodes les plus directes d'étude de la structure cristalline des surfaces des solides.

La longueur d'onde de de Broglie associée à l'électron est $\lambda_e \approx \approx (150/E_p)^{1/2}$, c'est-à-dire que dans la région indiquée d'énergies $\lambda_e \sim 0{,}1$ nm. La longueur de diffusion cohérente des électrons possédant une telle énergie dans un solide ne dépasse pas 0,5 à 1 nm (une ou deux couches atomiques). Lors de la diffraction des électrons lents, la contribution essentielle à l'intensité des réflexes que l'on observe généralement sur un écran luminescent de forme sphérique (ou plate) (v. § 2.3, fig. 2.10) est apportée par la couche atomique la plus haute. Une forte diffusion des électrons lents par la surface des solides assure une haute sensibilité à la méthode de DEL.

Les pics et les particularités que présentent les courbes $R(E_p)$ et dR/dE_p pour des échantillons polycristallins et amorphes ainsi que certains maximums des courbes pour les monocristaux ne peuvent être expliqués par le phénomène de diffraction d'électrons lents, car la position et l'intensité de tels pics ne dépendent ni de la température, ni de l'angle d'incidence φ des électrons tombant sur la surface et se manifestant de la même façon dans les polycristaux et sur différentes faces des monocristaux. La cause la plus probable qui explique l'apparition d'une structure fine, de nature autre que celle de diffraction, sur les courbes $R(E_p)$ pour de faibles E_p est la *diffusion élastique par résonance des électrons lents près des seuils* de canaux inélastiques (DERELS). Ce type de diffusion élastique des électrons lents, auparavant inconnu (Bajanova, Fridrikhov, 1976), est lié à la formation dans la région située immédiatement sous la surface des solides, lorsqu'ils sont soumis à un bombardement électronique, des ensembles à durée de vie relativement longue, contenant un électron « congelé » et des quasi-particules de solide, telles que le plasmon, l'exciton et autres. L'augmentation de la section efficace de diffusion élastique se produit pour des énergies déterminées des électrons primaires (fig. 10.47) ou secondaires E_p (fig. 10.42) au voisinage des seuils de canaux inélastiques (collectifs et unipartiels: du type de canaux excitoniques). Ici, par suite de l'influence que l'ouverture d'un canal inélastique a sur la diffusion élastique (par exemple, à cause d'une émission virtuelle de plasmons), il y a apparition d'états quasi stationnaires à durée de vie relativement longue que l'on peut considérer conventionnellement comme de nouvelles quasi-particules de solide: 1) électron + plasmon (« plasmonium »); 2) électron + exciton (« excitonium »), etc. C'est selon un tel mécanisme que s'effectue la diffusion élastique par résonance des électrons lents au voisinage des seuils de canaux inélastiques. L'électron change d'impulsion après la réflexion sur la cible, lorsqu'il interagit avec le potentiel cristallin des ions du réseau ou avec le champ d'un ion isolé (diffusion par potentiel) [1].

---

[1] La théorie rigoureuse de la diffusion élastique par résonance des électrons lents au voisinage des seuils de canaux inélastiques est basée sur l'électrodynamique quantique (théorie du champ). Etant très compliquée, elle sort du cadre de notre exposé.

Dans la région d'énergies moyennes des électrons (0,1 à 10 keV), on observe une décroissance pratiquement monotone du coefficient de réflexion élastique suivant une loi

$$R(E_p) = CE_p^{-m}, \tag{10.90}$$

où C et m sont des constantes caractéristiques d'un matériau donné ($C \approx 5$ à 8, $m = 1{,}1$ à 0,72).

Chez les métaux et les semi-conducteurs élémentaires on observe sur le fond général de la décroissance de la courbe $R(E_p)$ un large maximum pour $E_p \approx Z^2/8$, où E_p est l'énergie des électrons primaires, en keV; Z, le nombre atomique de l'élément (Schülman, Morozov, 1964). La nature de ce maximum peut s'expliquer par la diffusion quantique des ondes électroniques par des atomes isolés étant donné qu'une particularité analogue de la section efficace de diffusion élastique s'observe également dans des vapeurs de métaux. La grande demi-largeur du maximum ($\Delta E_p = 0{,}1$ à 0,6 keV) pour $E_p = Z^2/8$ est due à une courte durée de vie τ_m du système métastable atome neutre-électron primaire possédant une forte énergie positive (d'après la relation d'incertitude $\Delta E_p \sim \hbar/\tau_m$).

La décroissance monotone de R avec l'augmentation de E_p est liée tant à la croissance du rôle de la diffusion inélastique pour une diminution simultanée de la section efficace totale de diffusion élastique qu'à une augmentation de la section efficace différentielle de diffusion élastique en sens direct et une diminution de la diffusion en sens inverse. Le calcul de la section efficace différentielle de diffusion élastique des électrons effectué à l'aide de la théorie des perturbations (v. § 3.15) donne en première approximation de Born pour le champ coulombien du noyau $U(r) = -Ze^2/r$ une expression qui se confond avec la formule classique de Rutherford pour la diffusion élastique des particules alpha:

$$(d\sigma_e/d\Omega) = (Ze^2/2m_e v_p^2)^2 \sin^{-4}(\vartheta/2), \tag{10.91}$$

ou encore

$$(d\sigma_e/d\Omega) = (Z^2e^4/16E_p^2)\,\mathrm{cosec}^4(\vartheta/2), \tag{10.92}$$

où $d\Omega$ est un élément d'angle solide; v_p, la vitesse de l'électron primaire.

Lorsque $E_p \to 0$ et $\vartheta \to 0$, la section efficace définie par cette formule tend vers l'infini. Ceci signifie que la formule (10.92) est inapplicable pour de faibles valeurs de E_p et ϑ. La condition d'applicabilité de cette formule s'exprime par les inégalités

$$\hbar v_p \gg Ze^2 \tag{10.93}$$

ou

$$E_p \gg [Z^2e^4m_e/(2\hbar^2)] = 13{,}5Z^2. \tag{10.94}$$

La signification physique de ces inégalités est que l'énergie d'un électron primaire agissant sur un atome doit être beaucoup plus grande que l'énergie des électrons atomiques. L'énergie

$$E_p = (E_p)_{\lim} = 13{,}5Z^2, \tag{10.95}$$

dont l'ordre de grandeur est celui de l'énergie des électrons atomiques, constitue une certaine *énergie limite*. L'énergie E_p figurant dans les formules (10.94) et (10.95) s'exprime en électrons-volts. Pour $Z = 1$, l'énergie $(E_p)_{\lim}$ est égale à l'énergie d'ionisation E_i de l'atome d'hydrogène (v. §§ 3.12 et 6.1). Comme E_i (eV) $\approx 13Z$, on a $(E_p)_{\lim} \approx ZE_i$. Ceci signifie que l'énergie à partir de laquelle est applicable la première approximation de Born, c'est-à-dire la frontière entre les énergies E_p « moyennes » et « grandes », dépend de Z. C'est ainsi par exemple que pour Be ($Z = 4$), $(E_p)_{\lim} \approx 200$ eV, pour Ni ($Z = 28$), $(E_p)_{\lim} \approx 10$ keV et pour Pb ($Z = 82$), $(E_p)_{\lim} \approx$ ≈ 90 keV. On voit que pour des éléments à grandes et moyennes valeurs de Z la condition (10.94) n'est pas satisfaite dans toute la gamme d'énergies des électrons importante pour la technique des émissions. C'est pourquoi, pour une description théorique suffisamment correcte du processus de diffusion élastique des électrons d'énergies moyennes (1 à 10 keV), il convient d'utiliser l'approximation du deuxième ordre de la théorie des perturbations (v. § 3.15).

L'inapplicabilité de la formule (10.92) lorsque $\vartheta \to 0$ est liée à ce que pour de faibles ϑ (en langage classique ceci signifie des collisions faibles à grands paramètres d'impact) on doit tenir compte de la protection du noyau par la couche électronique externe. Dans ces conditions, l'énergie d'interaction potentielle s'exprime par

$$U(r) = -(Ze^2/r)\exp(-r/r_e), \tag{10.96}$$

où r_e est le rayon d'écran.

Dans ce cas on a

$$\frac{d\sigma_e}{d\Omega} = \frac{4Z^2e^4m_e^2}{[8m_eE_p\sin^2(\vartheta/2) + \hbar^2/r_e]^2}. \tag{10.97}$$

Si $8m_eE_p\sin^2(\vartheta/2) \gg \hbar^2/r_e$, l'expression (10.97) se ramène à la formule de Rutherford (10.92). Pour $\vartheta \to 0$ la formule (10.97) donne à la différence de (10.92) une valeur finie de la section efficace de diffusion. L'intégration de (10.97) sur les angles montre que pour des électrons suffisamment rapides (pour $E_p \gg \hbar^2/8m_er_e^2$) la section efficace totale de réflexion élastique des électrons est inversement proportionnelle à l'énergie :

$$\sigma_e(E_p) = 2\pi r_e^2Z^2e^4m_e/\hbar^2E_p. \tag{10.98}$$

Compte tenu de (10.95) cette expression peut se mettre sous la forme

$$\sigma_e(E_p) = 4\pi r_e^2(E_p)_{\lim}/E_p. \tag{10.99}$$

L'approximation de Born n'étant en toute rigueur valable que pour $E_p \gg (E_p)_{\lim}$, il résulte de (10.99) que la section efficace de réflexion élastique σ_e des électrons est beaucoup plus petite que la section géométrique d'un centre de diffusion de rayon r_e. L'expression (10.99) montre que $\sigma_e \backsim E_p^{-1}$. Cette conclusion théorique s'accorde qualitativement avec la formule empirique (10.90) pour $R(E_p)$.

Alors que le coefficient de réflexion élastique décroît de façon monotone avec l'augmentation de E_p, sauf dans les régions de faibles valeurs de E_p et dans la région où l'énergie des électrons primaires (en keV) $E_p \approx Z^2/8$, le coefficient de réflexion inélastique des électrons (CRI) croît pour la plupart des métaux, des semi-conducteurs et des diélectriques lorsque E_p augmente jusqu'à $E_p \approx 0{,}5$ à 1 keV. Lorsque les électrons tombent suivant la normale à la surface de toute substance, la valeur de η ne dépasse pas, quelle que soit l'énergie des électrons, environ 0,5 (v. fig. 10.46). La valeur du coefficient de réflexion inélastique se détermine par le nombre atomique Z (v. fig. 10.47) pour des éléments simples, et par le nombre atomique effectif pour des composés:

$$Z_{\text{eff}} = \sum_i n_i A_i Z_i / \sum_i n_i A_i, \qquad (10.100)$$

où A_i et Z_i sont respectivement les poids atomiques et les nombres atomiques des i-ièmes atomes du composé contenant n_i atomes d'une espèce donnée.

Le coefficient η dépend de l'angle d'incidence φ des électrons sur la surface de la cible, en augmentant avec φ. Cette variation est d'autant plus forte que le nombre Z est plus petit. Une telle dépendance $\eta(\varphi)$ tient vraisemblablement à ce que du fait de la distribution non isotrope (allongée dans la direction du faisceau primaire) des électrons inélastiquement diffusés (diffusion « à petits angles ») suivant les angles ϑ, la rotation du faisceau primaire d'un angle φ par rapport à la normale à la surface conduit, dans le cas de tels éléments légers, à la croissance de η non seulement par suite de la diminution de la profondeur de sortie des électrons inélastiquement diffusés mais également par suite de la variation de la direction de leur mouvement. Dans des substances à nombre atomique Z élevé, c'est une *dispersion multiple*, presque *diffuse* des électrons primaires qui est la plus probable. Il en résulte une variation $\eta(\varphi)$ plus faible parce que dans ce cas seule la diminution de la profondeur de sortie joue un rôle. La variation $\eta(\varphi)$ peut être approchée par une formule similaire à la formule (10.89) donnant le coefficient d'émission secondaire δ:

$$\ln \eta = \ln B - \beta \cos^m \varphi, \qquad (10.101)$$

où B est une constante caractéristique d'une substance donnée. Pour $E_p > 0{,}3$ keV, l'exposant est voisin de l'unité pour des éléments légers et des éléments à valeurs moyennes de Z (Be, Al, Ti, Ni, Ag), alors que pour des éléments lourds (Ba, Pb) il varie de 0,6 à

0,8 selon l'énergie E_p. Pourtant, lorsque $E_p < 0{,}3$ keV, la variation $\eta(\varphi)$ est plus forte pour des éléments lourds que pour des éléments légers (par exemple, plus forte pour Pb que pour Be).

La valeur du coefficient η de réflexion inélastique des électrons ne dépend ni de la température, ni du changement de phase de la cible lors de la fusion ou de la solidification. Ceci singifie que la diffusion inélastique des électrons primaires qui détermine le coefficient η s'effectue par des atomes isolés du réseau. En même temps une étude détaillée montre que pour certaines faces des cibles monocristallines le coefficient η peut avoir une valeur nettement plus grande que pour des cibles polycristallines. C'est ainsi par exemple que pour les faces (100), (111) et (110) du tungstène monocristallin $\eta \approx 0{,}55$ à 0,6 alors que pour le tungstène polycristallin $\eta \approx 0{,}4$.

Selon la théorie de la réflexion inélastique des électrons le coefficient η peut être représenté de façon approchée par la somme de deux termes:

$$\eta = \eta_1 + \eta_\infty, \tag{10.102}$$

où η_1 correspond à une *diffusion simple* d'un électron primaire par l'atome et η_∞ à une *diffusion multiple*.

On a obtenu les expressions suivantes pour η_1 et η_∞:

$$\eta_1 \approx \frac{Z(1-\ln 2)}{16 \ln (2E_p/E_i)}, \tag{10.103}$$

$$\eta_\infty \backsim Z^{1/3} E_p^{1/2}. \tag{10.104}$$

Ces formules s'accordent qualitativement avec les courbes expérimentales $\eta(E_p)$ et $\eta(Z)$ (v. fig. 10.46 et 10.47), si l'on admet que la contribution principale à la valeur de η est apportée par η_∞ dans la région d'énergies moyennes et par η_1 dans la région de fortes énergies. Le calcul de la section efficace différentielle de réflexion inélastique des électrons montre que $(d\sigma_n/d\Omega) \backsim Z$, alors que dans le cas de la réflexion élastique $(d\sigma_e/d\Omega) \backsim Z^2$. Ceci signifie que pour des atomes plus lourds, dans la région de hautes valeurs de E_p ($E_p > 10$ keV), la réflexion élastique l'emporte sur la réflexion inélastique. Pour des atomes légers, les probabilités de collisions élastique et inélastique d'un électron avec l'atome sont voisines l'une de l'autre si l'énergie de l'électron est suffisante pour une collision inélastique.

L'angle moyen de déviation d'un électron primaire lors d'une diffusion unique se détermine par la formule

$$\langle \vartheta_1 \rangle = 3{,}7 Z^{1/3} E_p^{-1/2}, \tag{10.105}$$

où ϑ est exprimé en radians et E_p en eV. Par exemple, pour $E_p = 20$ keV et $Z = 29$ (cuivre), la valeur moyenne de l'angle de déviation $\langle \vartheta_1 \rangle \approx 4{,}5$ deg $\approx 0{,}08$ rd, alors que l'angle de déviation le plus probable $\vartheta_1 = \langle \vartheta_1 \rangle / \sqrt{3} \approx 2{,}6$ deg $\approx 0{,}05$ rd. Lors de la diffusion multiple, si le nombre d'actes de dispersion $n \geqslant 20$, la distri-

bution angulaire des électrons $N(\vartheta)$ s'approche de la distribution normale (courbe de Gauss):

$$N(\vartheta) \backsim \exp(-\vartheta^2/\langle\vartheta^2\rangle), \tag{10.106}$$

où $\langle\vartheta^2\rangle$ est l'angle de déviation quadratique moyen. Pour $n = 20 \pm 5$ l'angle de diffusion le plus probable atteint 20°. Dans ce cas le diagramme polaire $I_\eta(\vartheta)$ qui caractérise l'intensité de diffusion des électrons par unité d'angle solide s'approche d'une distribution cosinusoïdale, ce qui s'accorde avec les courbes expérimentales $I_\eta(\vartheta)$ (v. fig. 10.43).

On voit donc qu'il y a beaucoup de commun entre une diffusion élastique et une diffusion inélastique des électrons par des atomes isolés d'une cible solide (ou liquide). Le caractère spécifique du solide se manifeste par une densité ρ plus élevée de la substance ainsi que par des effets collectifs, en particulier, par l'excitation des oscillations du plasma électronique (*plasmons de surface* $\hbar\omega_{ps}$ et *de volume* $\hbar\omega_{pr}$). Dans la région de petits angles de diffusion ϑ les pertes de caractère de plasma sont prédominantes, alors que pour des angles ϑ élevés c'est la section efficace de diffusion par des excitations unipartielles qui s'accroît.

Loi du freinage des électrons primaires. — On peut montrer à l'aide de la théorie des perturbations (v. § 3.15) que le pouvoir de freinage d'un milieu par rapport à un électron rapide d'énergie $E_p \gg ZE_i \approx 13Z^2$ (en eV) qui s'y déplace s'exprime par la formule suivante qui traduit la *loi du freinage de Bethe*:

$$-\frac{dE}{dz} = \frac{2\pi e^4 NZ}{E} \ln \frac{E}{\langle E_i\rangle}, \tag{10.107}$$

où (dE/dz) est l'énergie perdue par un électron rapide (mais non relativiste) par unité de parcours; N, le nombre d'atomes par unité de volume; $\langle E_i\rangle$, l'énergie d'excitation moyenne d'un atome ou « potentiel d'ionisation moyen » ($\langle E_i\rangle \approx 13Z$), en eV.

Comme

$$NZ = N_A \rho Z/A, \tag{10.108}$$

où N_A est le nombre d'Avogadro; ρ, la densité de la substance; A, le poids atomique, il résulte de (10.108) que le pouvoir de freinage d'un milieu est proportionnel à sa densité (le facteur Z/A décroît de façon monotone de 0,5 pour $Z = 2$ jusqu'à 0,39 pour $Z = 92$. c'est-à-dire reste pratiquement constant; c'est seulement pour l'hydrogène que $Z/A = 1$). L'expression (10.107) peut maintenant se mettre sous la forme

$$-\frac{dE}{dz} = \frac{2\pi e^4 N_A \rho Z}{E} \ln \frac{E}{\langle E_i\rangle} \tag{10.109}$$

ou encore

$$\rho dz = \left| -\frac{1}{K} \frac{EdE}{\ln(E/\langle E_i\rangle)} \right|. \tag{10.110}$$

Ici, $K = 2\pi e^4 N_A Z/A$ est une constante qui ne dépend que très faiblement de la composition chimique de la cible.

L'intégration de l'expression (10.109) sur l'intervalle de $Z = 0$, $E = E_p$ (surface de la cible) à une certaine profondeur effective (pratiquement maximale) de pénétration du faisceau d'électrons primaires ($z \approx L_{eff}$, $E \approx 0$) donne

$$\rho L_{eff} = \frac{1}{K} \int_0^{E_p} \frac{EdE}{\ln (E/\langle E_i \rangle)} = \frac{\langle E_i \rangle^2}{K} \int_0^{(E_p/\langle E_i \rangle)^2} \frac{dy}{\ln y} = \frac{\langle E_i \rangle^2}{K} \operatorname{li} \left(\frac{E_p}{\langle E_i \rangle} \right)^2, \tag{10.111}$$

où li (y^2) = li $(E_p/\langle E_i \rangle)^2$ est une fonction appelée *logarithme intégral* qui peut être approchée pour un intervalle de variation de y compris entre 3 et 30 par une loi de puissance

$$\operatorname{li} (y^2) = y^{1,39}. \tag{10.112}$$

En tenant compte de cette circonstance, on peut écrire

$$L_{eff} = \frac{A \langle E_i \rangle^2 E_p^{1,39}}{2\pi e^4 Z N_A \rho} = k \frac{A}{\rho Z} E_p^{1,39}, \tag{10.113}$$

où $k = \langle E_i \rangle^2/(2\pi e^4 N_A) \approx 10^{-5}$ à 10^{-6}. D'après Bronstein et Freimann, une formule empirique donnant la profondeur effective de pénétration des électrons dans une substance est de la forme

$$L_{eff} \approx 6 \cdot 10^{-6} \frac{A}{\rho Z} E_p^{1,4}. \tag{10.114}$$

Dans cette formule L_{eff} est exprimé en cm, ρ, en g/cm^3, E_p, en keV. Le rapport $\rho Z/A$ est la densité électronique relative d'une substance. Ainsi, la valeur de L_{eff} est inversement proportionnelle à la densité électronique totale de la cible. La formule théorique (10.113) est en bon accord avec la courbe expérimentale L_{eff} (E_p). On ne doit pas pourtant perdre de vue que les conclusions de la théorie quantique des pertes inélastiques ne s'accordent bien avec les données expérimentales que pour $\langle E_i \rangle \sim 100$ eV. La valeur de $\langle E_i \rangle$ ne dépend ni de l'énergie E_i, ni de la nature de la particule ionisante chargée si $E \gg \langle E_i \rangle$. La loi définie par l'expression (10.107) est parfois appelée *loi des pertes continues* ayant en vue que conformément aux exigences de la théorie des perturbations concernant la petitesse de l'action perturbatrice de l'électron sur l'atome, l'électron perd de l'énergie principalement par petites portions en la dépensant, par exemple, pour l'excitation de plasmons et pour l'ionisation des enveloppes atomiques supérieures.

D'après Feldmann, une loi empirique déterminant la *profondeur de pénétration effective* L_{eff} des électrons primaires dans une cible

peut se décrire par la formule

$$L_{eff} \approx 2{,}5 \cdot 10^{-6} \frac{A}{\rho Z^{n/2}} E_p^n, \qquad (10.115)$$

où

$$n = 1{,}2/(1 - 0{,}29 \lg Z). \qquad (10.116)$$

Ici, Z est le nombre atomique de l'élément ou, dans le cas des composés, le nombre d'électrons dans une molécule.

Dans la formule (10.115), L_{eff} est exprimé en cm et E_p en keV. Les valeurs de la profondeur de pénétration effective calculées à l'aide des formules (10.114) et (10.115) sont d'un même ordre de grandeur. Mais la formule (10.115) tient compte de la variation de la loi du freinage avec Z (ou Z_{eff}): l'exposant n augmente lorsqu'on passe des substances légères à des substances plus lourdes. C'est ainsi par exemple que les valeurs de n calculées à l'aide de (10.116) pour Si, GaAs et GaP sont égales respectivement à 1,8; 2,5 et 2,32. Pour Ge, $n = 2{,}13$ et pour Al, $n = 1{,}77$. La valeur de L_{eff} calculée au moyen des formules (10.114) et (10.115) représente une distance que l'électron primaire parcourt dans une substance sans subir de diffusion à grands angles dans le champ du noyau masqué par les électrons, c'est-à-dire sans perdre son énergie par fortes portions. La fig. 10.48 montre les courbes $L_{eff}(E_p)$ pour Al, Ge, Si, GaAs et GaP calculées à l'aide de la formule empirique (10.115). La courbe $L_{eff}(E_p)$ en traits interrompus est calculée théoriquement pour Al en ne tenant compte que des pertes d'énergie pour l'excitation de plasmons. On voit que la prise en compte du seul canal collectif de pertes d'énergie (de plasmons) ne suffit pas pour expliquer la variation $L_{eff}(E_p)$ obtenue par voie expérimentale. Pour les électrons de telles énergies le principal mécanisme des pertes d'énergie inélastiques est constitué par des interactions unipartielles avec des électrons liés du solide dont les états diffèrent peu de leurs états quantiques dans des atomes isolés.

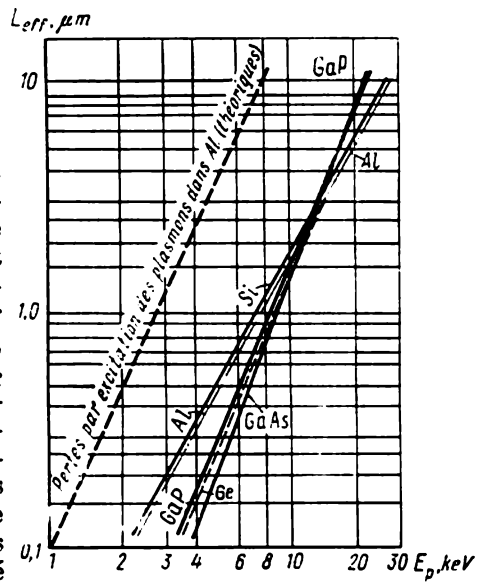


Fig. 10.48

Pertes caractéristiques d'énergie et pics des électrons Auger. — Dans le spectre des électrons inélastiquement diffusés $N(E_s)$, les

pertes discrètes d'énergie se manifestent sous forme de pics situés à gauche du pic des électrons élastiquement réfléchis (v. fig. 10.42). Ces pics portent le nom de *pertes caractéristiques d'énergie* (PCE). Les pics de PCE dont la position est indépendante de E_p comprennent des pics de plasma ainsi que des pics liés à des pertes discrètes d'énergie ΔE_n au cours des transitions bande à bande (interactions unipartielles). Rappelons que l'énergie des pertes de plasma est comprise pour différentes substances entre 3 et 30 eV (v. § 8.4) [1]. Aux pertes d'énergie lors de l'excitation des couches électroniques profondes (K, L et autres) de l'atome sont liées des *pertes d'énergie par ionisation* (PEI). En mesurant, à l'aide d'analyseurs d'énergie de type quelconque (v. chap. 2), les pertes discrètes d'énergie ΔE_n lors de la réflexion des électrons sur un solide massif ou lors du passage des électrons à travers un film mince de substance, on peut obtenir des renseignements sur la composition élémentaire et chimique de la substance. C'est sur ce principe que sont basées les méthodes d'analyse modernes telles que la *spectroscopie par pertes caractéristiques d'énergie* (SPCE) et la *spectroscopie d'ionisation* (SI).

Entre les méthodes de SPCE et SI il n'y a pas de différence fondamentale. La différence entre ces deux méthodes de *spectroscopie électronique* (SE) n'est que de caractère quantitatif, à peu près la même que celle qui existe entre la *spectroscopie photoélectronique aux rayons* X (SPEX) et la *spectroscopie photoélectronique ultraviolette* (SPUV). Dans la méthode de SPCE on étudie généralement des pertes d'énergie de $10^{-2} \lesssim \Delta E_n \lesssim 100$ eV, alors que dans la méthode de SI on examine des spectres de pertes d'énergie par de fortes portions ($100 \lesssim \Delta E_n \lesssim 2000$ eV).

Dans les spectres de pertes caractéristiques d'énergie on observe souvent des pics multiples (par exemple, des pics correspondant à l'excitation de deux, trois ou un plus grand nombre de plasmons) et des pics hybrides ou combinés (pertes par transition interbandes + + plasmon, etc.). Les pertes d'énergie peuvent être subies non seulement par des électrons primaires se déplaçant dans le sens direct mais également par des électrons primaires inélastiquement réfléchis qui se déplacent vers la surface de l'émetteur. En perdant de l'énergie, ces deux types d'électrons primaires créent sur leur parcours un certain nombre d'électrons chauds (électrons secondaires internes) excités à un niveau supérieur à celui de Fermi dans un métal ou vers des états supérieurs libres de la bande de conduction dans un semiconducteur ou dans un diélectrique.

La fig. 10.49 représente schématiquement les diagrammes énergétiques d'un métal [2] et des transitions électroniques correspondant aux processus de photoionisation (a), d'ionisation par choc électro-

---

[1] L'énergie du plasmon pour un électron libre (ou quasi libre) est $\hbar\omega_p = (4\pi e^2 n/m_{0e})$ en CGS et $\hbar\omega_p = (e^2 n/m_{0e}\varepsilon_0)^{1/2}$ en SI. Pour des électrons de conduction en SI, $\omega_p' = (e^2 n/m_n^* \varepsilon_r \varepsilon_0)^2$.

[2] Pour origine des énergies on a pris le niveau de Fermi E_F du métal.

nique (*b*) et d'émission d'*électrons Auger* (*c*). Dans la méthode de spectroscopie électronique pour analyse chimique (SEAC), l'énergie d'un photoélectron arraché par le quantum $h\nu$ à la couche K, par exemple, s'exprime par

$$E = h\nu - E_K. \tag{10.117}$$

Ainsi, dans la méthode de SEAC l'énergie E mesurée à l'aide d'un spectromètre n'est déterminée que par l'énergie de liaison E_n de l'électron situé sur la n-ième couche interne de l'atome (ou dans la bande de valence lorsqu'on applique la méthode de spectroscopie ultraviolette). Comme il n'existe qu'un seul état initial (E_n) et un seul état final (E) de l'électron, la largeur du pic observée dans la spectroscopie pour analyse chimique (ou dans la spectroscopie

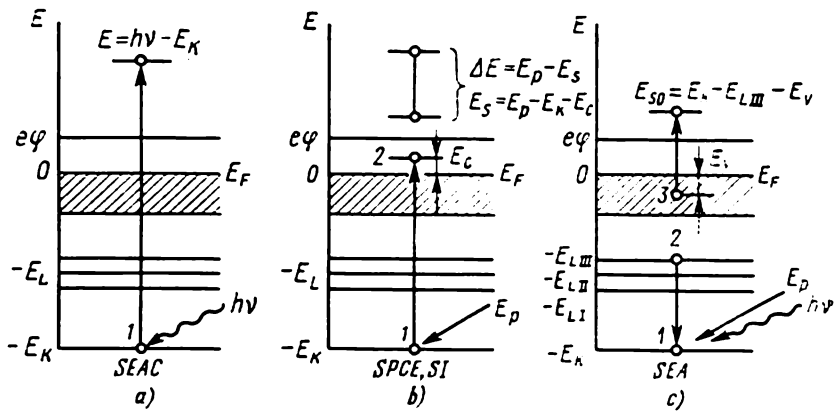


Fig. 10.49

photoélectronique ultraviolette) sera déterminée seulement par la monochromaticité du rayonnement X (généralement de l'ordre de 1 eV) et le pouvoir de résolution du spectromètre (0,1 à 0,01 eV). Dans la méthode de spectroscopie d'ionisation (fig. 10.49, *b*) les pertes d'énergie pour l'excitation, par exemple, de la couche K de l'atome s'expriment par la relation

$$\Delta E_K = E_p - E_s = E_K + E_c, \tag{10.118}$$

où E_c est l'état final d'un électron atomique dans la bande de conduction d'un métal.

L'énergie que possède un électron primaire inélastiquement réfléchi après l'interaction avec un électron de la couche K aura pour valeur

$$E_s = E_p - E_K - E_c. \tag{10.119}$$

A la différence de la spectroscopie électronique pour analyse chimique (ou de la spectroscopie photoélectronique ultraviolette)

on a ici deux états initiaux (E_p et E_K) et deux états finaux (E_s et E_c) des électrons participant à la transition. Les énergies E_p et E_s peuvent être déterminées avec une précision de l'ordre de 1 eV, alors que l'énergie E_c peut prendre toutes les valeurs comprises entre 0 et ~ 10 eV. C'est pourquoi, en appliquant la méthode de spectroscopie d'ionisation pour l'analyse élémentaire (pour la détermination de Z) des atomes superficiels, il convient de considérer la valeur minimale de la perte d'énergie $(\Delta E_n)_{\min}$ (le cas limite $E_c \to E_F$). Pour les semi-conducteurs et les diélectriques, la valeur minimale de la perte d'énergie diffère de l'énergie de liaison par la largeur de la bande interdite ΔE_g:

$$(\Delta E_n)_{\min} = E_n + \Delta E_g, \qquad (10.120)$$

où E_n est l'énergie de liaison d'un électron situé dans une couche interne de l'atome.

La méthode de spectroscopie d'ionisation n'exige pas de corriger les résultats pour tenir compte du travail de sortie $e\varphi$, car l'électron primaire traverse la barrière de surface deux fois dans des sens opposés.

La méthode de spectroscopie électronique Auger (SEA) se caractérise par la participation aux transitions de trois états électroniques du solide (fig. 10.49, *c*). Les spectres Auger peuvent être stimulés tant par une *photoexcitation* que par une *excitation électronique*. Dans la méthode de spectroscopie Auger l'énergie est déterminée en faisant varier la tension appliquée entre les plaques de l'analyseur dans une certaine région d'énergies au voisinage de E_{s0} à valeur constante de E_p. C'est ainsi par exemple que dans le cas correspondant à la fig. 10.49, *c* cette énergie s'exprime par l'expression

$$E_{s0} = E_K - E_{L\mathrm{III}} - E_V, \qquad (10.121)$$

où $E_K - E_{L\mathrm{III}}$ est l'énergie qui se dégage lorsqu'une lacune (trou) est comblée au niveau K par un électron provenant du niveau L_{III}; E_V, l'énergie de liaison d'un électron dans la bande de conduction (ou, pour un semi-conducteur non dégénéré et un diélectrique, dans la bande de valence).

On convient de désigner une telle transition par $KL_{\mathrm{III}}V$. L'énergie qui se libère dans la première étape de la transition Auger peut être transférée non seulement aux électrons de la bande de valence mais également à ceux des autres bandes et des niveaux quasi discrets du solide. De telles transitions sont représentées par des transitions de types *KLL*, *LMM*, *MNN*, *NOO* et autres (fig. 10.50). Sur cette figure, la position des pics Auger est représentée par des points dans le plan ($Z - E_s$). Les pics les plus intenses sont figurés pour chaque élément par des gros points. Pour une identification exacte des éléments par la méthode de spectroscopie Auger de la surface il convient de se servir de catalogues standard de pics Auger. Si deux états sur trois appartiennent à la bande de valence, et le troisième, à la couche K de l'atome, un tel pic Auger est désigné par *KVV*. Les transi-

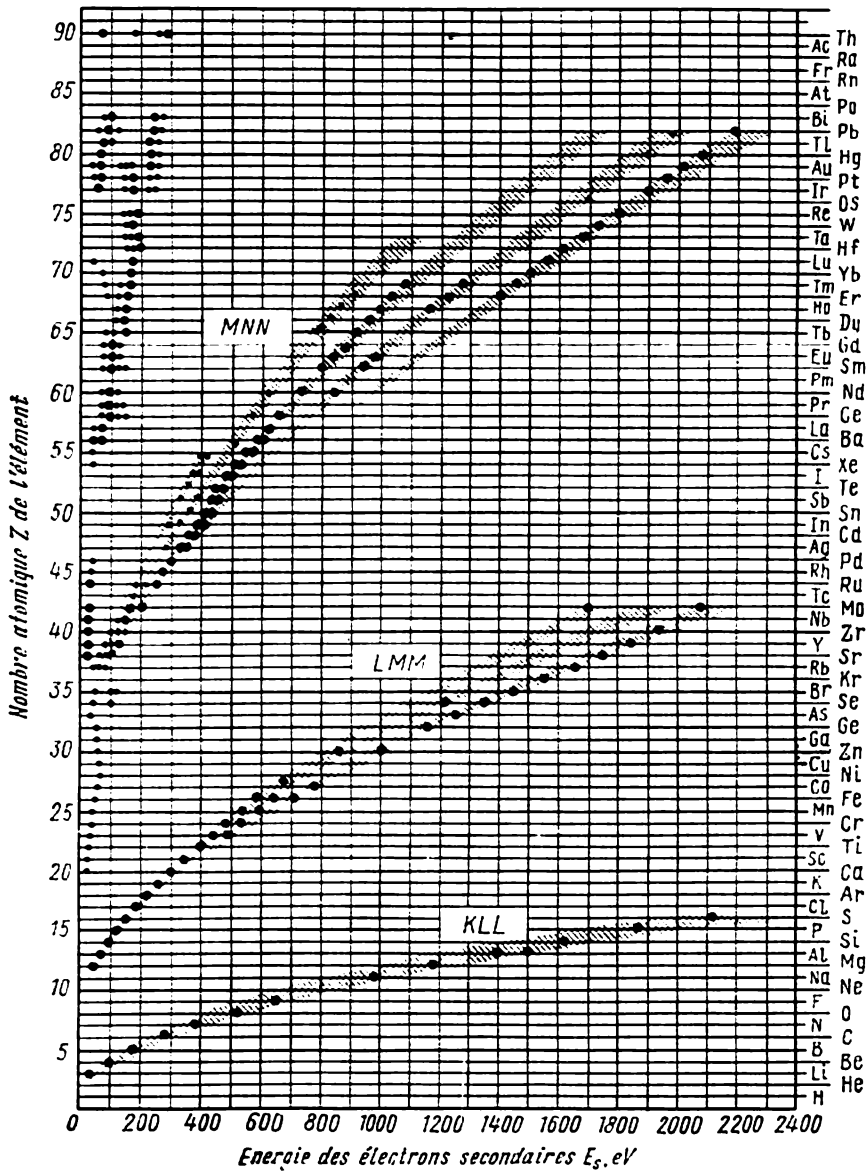


Fig. 10.50

tions peuvent également s'effectuer entre les sous-niveaux d'une même couche (par exemple $M_{I}M_{IV}M_{IV}$, $M_{II}M_{IV}M_{IV}$, $N_{III}N_{IV}N_{IV}$, $O_{II}O_{IV}O_{IV}$ et autres). Dans les transitions de types *KLV*, *KVV* et similaires la largeur des pics se détermine par la largeur de la bande

de valence et peut atteindre $\sim$10 eV. L'étude de la structure fine des pics de type *KLV* permet d'obtenir une information sur la distribution de la densité d'états électroniques au-dessous du niveau de Fermi étant donné que la probabilité de transitions se détermine par la densité d'états électroniques. Les spectres des électrons Auger se séparent facilement des spectres de SI (et de PCE), car la position des pics sur la courbe $N(E_s)$ ne dépend pas de l'énergie E_p dans le premier cas et en dépend dans le second. Pour élever le rapport signal/bruit, on effectue une dérivation simple ou double de la courbe $N(E_s)$ (v. fig. 2.11). Il ne faut pas en outre perdre de vue que la position des pics correspondant à la diffusion élastique par résonance des électrons lents au voisinage des seuils (DERELS) dans le spectre $N(E_s)$, de même que la position des pics des électrons Auger, ne dépend pas de l'énergie des électrons primaires E_p mais constitue une caractéristique du solide (spectroscopie DERELS).

Les méthodes de spectroscopies Auger, d'ionisation et par pertes caractéristiques d'énergie sont souvent utilisées conjointement vu qu'elles se complètent mutuellement en facilitant l'interprétation des spectres Auger, qui sont parfois bien compliqués, ainsi que des spectres de pertes d'ionisation qui peuvent comporter en plus du pic principal des satellites liés par exemple à l'excitation des plasmons de surface et de volume lors de la sortie du solide des électrons Auger et des électrons primaires inélastiquement réfléchis. La sensibilité de la méthode de spectroscopie Auger est de 10^{-2} à 10^{-3} de monocouche d'atomes à $Z \geqslant 3$.

Emission d'électrons secondaires vrais. — Revenons maintenant à l'étude des électrons secondaires vrais, c'est-à-dire des électrons d'énergie $0 \leqslant E_s \leqslant 50$ eV (groupe *I* de la fig. 10.42). Les électrons Auger sont eux aussi des électrons secondaires vrais bien que dans la plupart des cas leur énergie $E_{s0} > 50$ eV et les pics Auger se recouvrent avec la région *II* de spectre $N(E_s)$ correspondant aux électrons inélastiquement réfléchis. La densité d'excitation des électrons secondaires internes $G(z, E)$ est proportionnelle à la densité d'énergie absorbée par unité de parcours dE/dz. La vitesse de pertes d'énergie se décrit par la loi du freinage de Bethe (10.107). Elle peut se déterminer également par la différentiation de la formule empirique (10.115). Une telle différentiation donne

$$dE/dz = E^{1-n}/bn, \qquad (10.122)$$

où $b = 2{,}5 \cdot 10^{-6} A/\rho Z^{n/2}$, et $n = 1{,}2/(1 - 0{,}29 \lg Z)$.

Comme il s'ensuit des expressions (10.107) et (10.122), la vitesse des pertes d'énergie est maximale à la fin du parcours où E est faible [1]. Pourtant, comme il a été montré précédemment, un nombre important d'électrons primaires subissent, lors de l'interaction avec des noyaux atomiques mis sous écran, une diffusion à grands angles. Sur son trajet vers la surface de l'émetteur, le flux d'électrons diffu-

[1] Dans le cas de la formule (10.122) ceci résulte de la condition $n \approx 2$.

sés en sens inverse η perd de l'énergie pour la création d'électrons secondaires vrais. Pour des substances à fortes valeurs de η, la contribution au courant total d'emission secondaire apportée par des électrons secondaires vrais lents, créés par des électrons inélastiquement réfléchis, atteint 60 %. Ainsi, le coefficient d'émission secondaire par réflexion δ vaut la somme de deux parties:

$$\delta = \delta_p + \langle \delta_\eta \rangle = \delta_p + s_\eta \eta = \delta_p (1 + \beta\eta), \qquad (10.123)$$

où δ_p est le coefficient d'émission d'électrons secondaires vrais créés par le flux d'électrons primaires se déplaçant vers les régions profondes de la substance; $\langle \delta_\eta \rangle$, le coefficient d'émission d'électrons secondaires vrais créés par les électrons primaires réfléchis en sens opposé; s_η, l'efficacité du flux d'électrons réfléchis en sens inverse (nombre moyen d'électrons secondaires lents créés par un électron inélastiquement réfléchi).

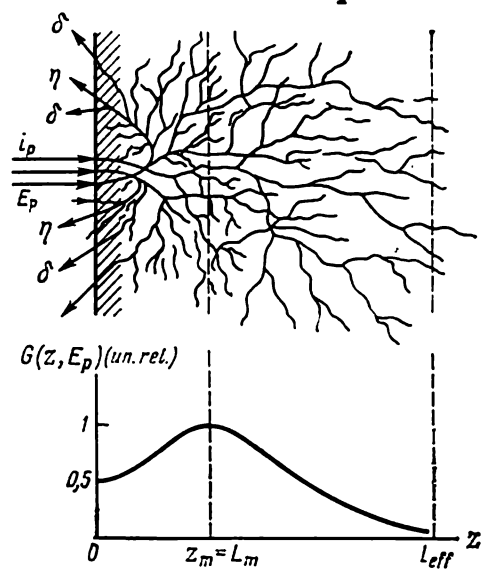


Fig. 10.51

Par suite d'une diffusion multiple des électrons primaires le maximum de la fonction qui caractérise la *densité d'excitation des électrons secondaires vrais* $G(z, E_p)$ [1] se situe non à la fin du trajet, c'est-à-dire pour $z \approx L_{eff}$, comme il fallait s'y attendre en partant uniquement des lois du freinage de Bethe et de Feldmann, mais à une certaine profondeur caractéristique $z_m = L_m$ dépendant des propriétés de la cible (Z, A, ρ) et de l'énergie des électrons primaires E_p. La fonction $G(Z, E_p)$ a une forme en cloche voisine (pour $z = 0$) de la distribution tronquée de Gauss (fig. 10.51). D'après Everhart, la fonction $G(z, E_p)$ a une valeur $G(0)$ non nulle sur la surface ($z = 0$), passe par un maximum pour $z \approx (L_{eff}/3)$ et décroît d'environ d'un ordre de grandeur pour $z \approx L_{eff}$. La valeur maximale $G_m(z_m, E_p)$ de la fonction est à peu près deux fois celle de $G(0, E_p)$. Pour $z > 0$, l'expression empirique de $G(z, E_p)$ est de la forme

$$G(z, E_p) = \frac{E_p(1-f)}{\langle \varepsilon \rangle} \exp\left[-\left(\frac{z - 0{,}36 L_{eff}}{0{,}44 L_{eff}}\right)^2\right]. \qquad (10.124)$$

[1] Cette fonction est également désignée par $dn_s(z, E_p)/dz$.

Ici, f est la part de l'énergie des électrons primaires emportée de la cible par les électrons réfléchis en sens opposé; $\langle\varepsilon\rangle$, l'énergie moyenne de formation d'une paire électron-trou.

Pour des électrons suffisamment rapides, la valeur de $\langle\varepsilon\rangle$ est indépendante de leur énergie mais croît linéairement avec la largeur de la bande interdite ΔE_g d'un semi-conducteur ou d'un diélectrique. La variation de $\langle\varepsilon\rangle$ en fonction de ΔE_g, exprimée en électrons-volts, est donnée de façon approchée par la formule empirique suivante:

$$\langle\varepsilon\rangle \approx 2{,}8\Delta E_g + 0{,}75. \qquad (10.125)$$

Par exemple, pour Si, $\langle\varepsilon\rangle = 3{,}9$ eV; pour GaAs, $\langle\varepsilon\rangle = 4{,}6$ eV; pour GaP, $\langle\varepsilon\rangle = 7{,}5$ eV.

Le nombre d'électrons qui atteignent la surface de l'émetteur est donné par l'intégrale, étendue sur toute l'épaisseur L d'un échantillon, du produit de $G(z, E_p)$ par la probabilité de sortie de l'électron à partir d'une certaine profondeur z vers la surface ($z = 0$). Dans le cas des cathodes à émission secondaire à affinité nulle ou négative, le flux d'électrons thermalisés vers la surface se détermine à partir de l'équation de diffusion. La probabilité de sortie des électrons sur la surface depuis une profondeur z est alors prise égale à

$$P\left(\frac{z}{\Lambda_n}, \frac{L}{\Lambda_n}\right) = \frac{[\exp(-z/L_n) + Q\exp(z/L_n)]}{1+Q}, \qquad (10.126)$$

où L est l'épaisseur de l'échantillon; L_n, la longueur de diffusion d'un électron dans la région p;

$$Q = \pm \exp[-(2L/L_n)]. \qquad (10.127)$$

Ici le signe « + » correspond à la *vitesse de recombinaison en surface* [1] $s = 0$, et le signe « — », à $s = \infty$. Compte tenu de (10.126), l'expression donnant le coefficient d'émission secondaire vraie prend la forme suivante:

$$\delta(E_p) = P_0 \int_0^{L_{eff}} G(z, E_p)\, P(z, L)\, dz. \qquad (10.128)$$

En se servant des formules (10.128) et (10.115), on peut calculer le coefficient d'émission secondaire vraie par réflexion (δ) ou par transmission (Δ) en fonction de l'énergie E_p des électrons primaires. De telles courbes calculées pour une cible en GaP pour $\chi < 0$ et différentes valeurs de L_n sont représentées à la fig. 10.52. La probabilité P_0 d'émission dans le vide des électrons thermalisés par un solide est prise égale à 0,5. Cette figure montre également en petits

[1] La vitesse de recombinaison en surface s s'exprime par le rapport du nombre d'actes de recombinaison par unité de temps et de surface à la concentration des porteurs de charges hors d'équilibre au voisinage de la surface (en dehors de la région de charge d'espace). Les dimensions de cette vitesse $[s] = \mathrm{m \cdot s^{-1}}$ (v. § 9.7).

cercles les valeurs expérimentales de δ (E_p) obtenues pour un monocristal de GaP de type p dopé au zinc (la concentration des impuretés étant de $2 \cdot 10^{18}$ cm^{-3}). Après la taille sous un vide très poussé, la surface a été activée par les atomes de césium et d'oxygène pour obtenir un état à affinité électronique négative. La droite en traits interrompus est la tangente à la courbe δ (E_p) pour de faibles valeurs de E_p. L'écart que cette droite présente par rapport aux valeurs théorique et expérimentale de δ pour $E_p > 200$ eV signifie que pour de faibles énergies E_p la valeur de $\langle \varepsilon \rangle$ ne se décrit plus par la formule (10.125). En effet, comme il a été montré précédemment (v. fig. 10.41), l'énergie E_p^* correspondant au seuil de l'émission secondaire intrinsèque par les diélectriques est voisine de la largeur de la bande interdite. De plus, pour de faibles énergies E_p la profondeur de pénétration des électrons primaires est de l'ordre de grandeur de la courbure superficielle des bandes d'énergies. C'est pourquoi le movement des électrons secondaires dans cette région ne se décrit pas par le modèle de la diffusion de l'émission secondaire. Dans cette région, le champ électrique qui accélère les électrons peut faire croître tant la longueur de diffusion effective L_n que la probabilité d'émission des électrons dans le vide étant donné que dans la région superficielle les électrons deviennent chauds par suite de l'accélération par le champ. La comparaison des valeurs théoriques et expérimentales de δ montre également que dans ce cas $L_n \approx 0{,}1$ µm.

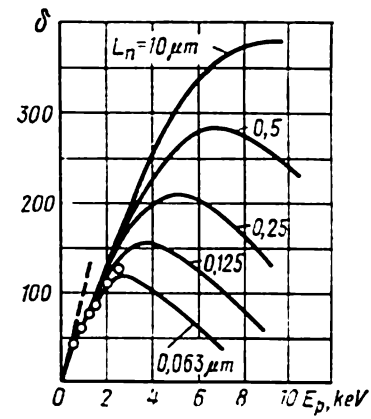


Fig. 10.52

La fig. 10.53 représente les courbes de variation du coefficient d'émission secondaire vraie par réflexion δ (E_p) et par transmission Δ (E_p) obtenues pour un film monocristallin mince de silicium de type p dopé au bore [(1 à 2)$\cdot 10^{19}$ atomes d'impureté par 1 cm^{-3}]. L'épaisseur du cristal a été réduite, par décapage chimique, jusqu'à 4 ou 5 µm. Après le nettoyage de la surface par bombardement ionique elle a été activée à l'aide de Cs et d'oxygène. La courbe δ (E_p) présente dans la région de faibles énergies E_p une « saillie » similaire à celle que l'on observe lors de la mesure de δ (E_p) pour un échantillon massif de GaP (v. fig. 10.52). Pour $E_p \gtrsim 8$ keV, la croissance du coefficient δ se ralentit alors que le coefficient Δ commence à croître brusquement pour passer ensuite à saturation. Ceci tient à ce que les électrons primaires commencent à traverser toute l'épaisseur du film à étudier comme cela résulte de la courbe L_{eff} (E_p) (v. fig. 10.48). La comparaison des courbes expérimentales et des courbes théoriques ($L_n = 5$ µm, $L = 5$ µm) représentées à la

fig. 10.53, *b* montre que la probabilité d'émission d'électrons dans le vide à travers la surface est $P_0 \approx 0{,}3$. Les valeurs expérimentales absolues du coefficient δ pour des cibles à $\chi \leqslant 0$, à $E_p > 1$ keV, peuvent être de l'ordre de 10^2 à 10^3, ce qui est en bon accord avec la théorie de la diffusion de l'émission secondaire.

L'expression donnant la densité de distribution des électrons secondaires internes suivant l'épaisseur d'un échantillon peut avoir une forme un peu différente de celle de (10.124). C'est ainsi par exemple que Makarov a proposé pour cette fonction l'expression empirique suivante:

$$G(z,\ E_p) = G_m \exp\left[-\left(-\frac{z(r+\sqrt{2})}{L_{\text{eff}}} - r\right)^2\right], \qquad (10.129)$$

où

$$G_m = \frac{2E_p(1-0{,}5\eta)(r+\sqrt{2})}{\langle\varepsilon\rangle\sqrt{\pi}\,L_{\text{eff}}(1+\operatorname{erf} r)}. \qquad (10.130)$$

Le coefficient d'émission secondaire vraie δ peut se déterminer pour les électrons chauds à partir de la relation

$$\delta(E_p) = P_{0\,\text{ch}} \int_0^\infty G(z,\ E_p) \exp(-z/\lambda_s)\, dz, \qquad (10.132)$$

où $P_{\text{ch}} = P_{0\text{ch}} \exp(-z/\lambda_s)$ est la probabilité de sortie des électrons secondaires internes (chauds) dans le vide depuis la profondeur z; $P_{0\text{ch}}$, la même probabilité pour $z = 0$; λ_s, la profondeur de sortie effective des électrons chauds ($\alpha_s = \lambda_s^{-1}$ est le coefficient d'absorption des électrons chauds sur leur trajet vers la surface).

La variation de la profondeur de sortie des électrons en fonction de leur énergie dans l'intervalle d'énergie de 10 à 1500 eV déterminée expérimentalement par différents auteurs est représentée à la fig. 10.54. Les mesures ont été effectuées d'après l'intensité des pics des électrons Auger.

Si l'on substitue à $G(z,\ E_p)$ la valeur de dE/dz tirée des formules (10.107) ou (10.111), on obtient, toutes réductions effectuées, une expression de la forme

$$\delta/\delta_m = F(E_p/E_{pm}), \qquad (10.133)$$

où δ_m est la valeur maximale du coefficient d'émission secondaire vraie; E_{pm}, l'énergie E_p pour laquelle cette valeur est atteinte.

En simplifiant considérablement le problème et en supposant notamment que tous les électrons secondaires vrais (chauds) sortent à partir d'une certaine profondeur déterminée λ_{sm}, c'est-à-dire que la fonction $G(z,\ E_p)$ est approchée par la fonction δ conformément à la théorie du freinage de Bethe $\lambda_{sm} \backsim E_p^{1/2}$ et $\eta = \text{C}^{\text{te}}$, Sternglas a obtenu la forme explicite de la fonction $F(E_p/E_{pm})$:

$$(\delta/\delta_m) = (E_p/E_{pm}) \exp\{2[1 - (E_p/E_{pm})^{1/2}]\}. \qquad (10.134)$$

Pour de nombreux métaux et semi-conducteurs simples ainsi que pour certains diélectriques, les valeurs expérimentales de δ/δ_m peuvent être représentées par une seule courbe universelle $F\ (E_p/E_{pm})$ valable dans un intervalle de variation de E_p de quelques centaines d'électrons-volts à plusieurs kiloélectrons-volts. Cette propriété des émetteurs d'électrons secondaires est appelée *loi de la similitude dans l'émission secondaire*. Pourtant cette loi ne peut pas être considérée comme suffisamment rigoureuse et universelle. Elle cesse d'être valable pour $(E_p/E_{pm}) > 4$ à 5 et certains diélectriques étudiés ne la suivent pas. En outre, il ne faut pas perdre de vue que la courbe $\delta\ (E_p)$, de même que la courbe $\sigma\ (E_p)$, ne traduit pas une fonction continûment variable. Sur sa partie ascendante on peut observer, surtout pour les diélectriques, une structure fine liée à des phénomènes de seuil, c'est-à-dire à une variation de la pente de la courbe $\delta\ (E_p)$ au voisinage des seuils d'excitation de différents canaux unipartiels et de canaux d'oscillation de plasma (on observe un ralentissement de la croissance de δ pour des énergies correspondant à l'excitation de plasmons de surface, de volume, multiples et hybrides et une augmentation de cette croissance à la mise en jeu de chaque nouvelle transition entre bandes).

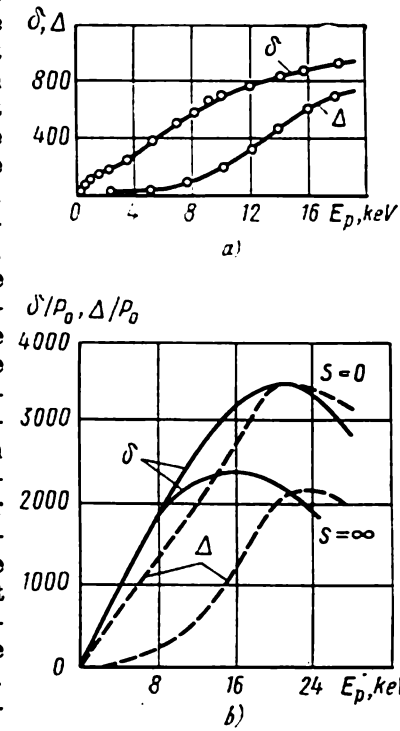


Fig. 10.53

La fig. 10.55 montre la dépendance $\sigma\ (E_p)$ obtenue pour Be, Ti, Mo et Pt. Les courbes $\sigma\ (E_p)$ de tous les métaux, semi-conducteurs et diélectriques ont une forme analogue (sans tenir compte de la structure fine). Pour la plupart des substances, $\sigma_m > 1$ (excepté Be, C, Mg, Al, K, Ca, Sc, Ti, Sr, Cs et Ba pour lesquels $\sigma_m \leqslant 1$). Les valeurs de E_p, pour lesquelles les substances à $\sigma_m > 1$ ont un coefficient $\sigma = 1$, sont appelées respectivement la *première* (E_p^{I}) et la *seconde* (E_p^{II}) *énergies critiques* [ou *potentiels critiques* (V_p^{I}) et (V_p^{II})]. La valeur de ces énergies a de l'importance dans les cas où les émetteurs d'électrons secondaires sont utilisés dans divers appareils électroniques à vide (photomultiplicateurs, tubes à mémoire, tubes de prise de vue de télévision, magnétrons, etc.). La réalisation de la condition $\sigma > 1$ est nécessaire pour l'amplification d'un courant électronique faible. Le potentiel V_t auquel se trouvent portées des cibles métalli-

ques ou diélectriques isolées lors du bombardement électronique dépend pour une large part du choix de l'énergie du faisceau d'électrons primaires. Pour $E_p < E_p^{I}$ ($\sigma < 1$), la cible se charge négative-

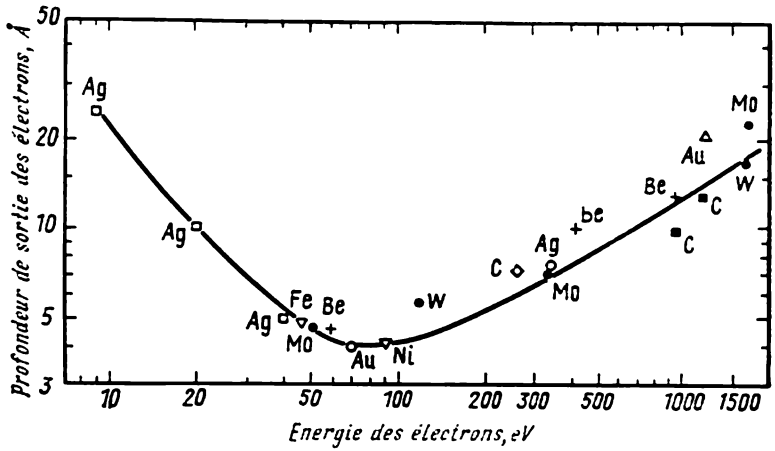


Fig. 10.54

ment jusqu'au potentiel de la source d'électrons ($-V_p$), car c'est seulement dans ce cas que peut s'établir un état d'équilibre pour lequel les électrons primaires se réfléchissent totalement sur la cible ($\sigma_{eff} = 1$). Pour $E_p^{I} < E_p < E_p^{II}$ ($\sigma > 1$), la cible se trouve portée à un potentiel positif dont la valeur V_t se détermine par les conditions d'arrivée des électrons secondaires au collecteur. Si tous les électrons secondaires sont collectés, la cible métallique isolée ou la surface diélectrique acquiert le potentiel de collecteur ($V_t = V_c$), car c'est seulement dans ce cas que le nombre d'électrons primaires venant frapper la cible sera égal au nombre d'électrons secondaires quittant la cible pour tomber sur le collecteur ($\sigma_{eff} = 1$). Pour $E_p > E_p^{II}$ ($\sigma < 1$), la condition d'équilibre est que la surface diélectrique soit chargée à un potentiel négatif $|V_t| = V_p - V_p^{II}$ (dans ce cas $\sigma_{eff} = 1$, car l'énergie des électrons primaires venant frapper la cible sera $E_p - |eV_t| = E_p^{II}$).

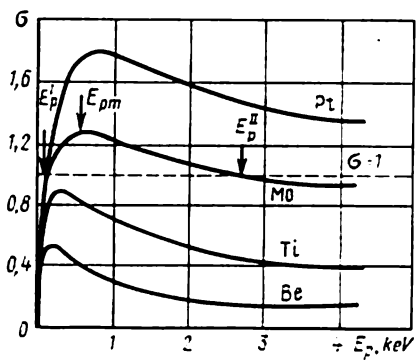


Fig. 10.55

Pour des surfaces métalliques propres $\sigma_m = 0{,}5$ à $1{,}8$ et $E_{pm} = 0{,}2$ à $0{,}9$ keV. Les valeurs de $\delta_m = \sigma_m - \eta$ sont comprises entre

0,4 et 1,6, et les valeurs de E_{pm} intervenant dans la fonction $\delta(E_p)$ varient de 0,2 à 0,8 keV. Pour les semi-conducteurs (si l'on ne prend pas de mesures en vue de réduire χ), $1 \leqslant \sigma_m \leqslant 1{,}5$ et $E_{pm} = 0{,}3$ à 0,8 keV. Pour des diélectriques à forte teneur en centres d'impureté et de défauts, caractérisés par des valeurs élevées de χ (mica, verre, quartz, willémite, plastique fluoré, polyéthylène et autres), le coefficient σ_m est petit ($1 \leqslant \sigma_m \leqslant 3$), alors que les valeurs de E_p^{II} sont de l'ordre de quelques kiloélectrons-volts. Pour des films et monocristaux de sels alcalino-halogènes (NaCl, KCl, CsI, CsBr et autres) ainsi que pour des oxydes de métaux alcalino-terreux (MgO, CaO, SrO, BaO), $\sigma_m = 10$ à 30 pour $0{,}6 \leqslant E_{pm} \leqslant 2{,}5$ keV. L'énergie E_p^{I} est dans ce cas de l'ordre de 10 eV, et $E_p^{\text{II}} > 10$ keV. Les hautes valeurs de σ_m sont propres à des photocathodes hautement efficaces (v. § 10.7) ainsi qu'à certains émetteurs alliés (AgMg, CuMgAl, AgBeSi et autres) qui ont été soumis à un traitement thermique spécial sous atmosphère oxydante (activation) permettant d'obtenir sur la surface de l'alliage une couche mince d'oxyde de métal alcalin (MgO ou BeO) comportant un excès d'atomes de métal. L'épaisseur optimale de la couche d'oxyde est de $\sim$100 nm. Pour des émetteurs alliés $\sigma_{\max} \approx 8$ à 15. Les fortes intensités de courant primaire peuvent provoquer une dissociation appréciable des oxydes sous l'effet du bombardement électronique. Dans un tel cas, le coefficient d'émission secondaire par l'alliage diminuera avec le temps, ce qui conduira à l'effet de « fatigue » des dinodes de photomultiplicateurs et des cathodes froides des magnétrons.

Les faibles valeurs de σ pour les métaux et les semi-conducteurs s'expliquent par le fait que les électrons chauds qui se déplacent dans un émetteur perdent rapidement leur énergie par suite de l'interaction soit avec les électrons de conduction (dans les métaux et les semi-conducteurs de type n dégénérés), soit avec les électrons de valence (dans des semi-conducteurs à bande interdite étroite). Lorsqu'ils atteignent la surface, leur énergie se trouve insuffisante pour franchir la barrière de potentiel (la valeur de χ ou de $e\varphi$ est généralement égale à plusieurs électrons-volts). Dans des diélectriques à large bande interdite et à faible concentration des défauts un des mécanismes les plus importants de perte d'énergie lors du mouvement des électrons secondaires internes vers la surface est une diffusion inélastique multiple par les phonons. C'est ce qui explique pourquoi dans de tels diélectriques (à la différence des métaux, des semi-conducteurs et des diélectriques à grand nombre de défauts) le coefficient d'émission secondaire vraie δ dépend de la température. Lorsque la température s'élève ($d\delta/dT < 0$), le coefficient δ diminue, et l'énergie E_{pm} se déplace vers des valeurs plus faibles de E_p ($dE_{pm}/dT < 0$). Si la cible est portée à des températures négatives, le coefficient δ augmente. Pour les semi-conducteurs (excepté des photoémetteurs et des thermoémetteurs efficaces), la variation de δ en fonction de la température $\delta(T)$ est très faible.

Le libre parcours de diffusion sur phonons L_{phon}, pour des élec-

trons ayant une énergie de plusieurs électrons-volts à quelques dizaines d'électrons-volts, s'exprime d'après Decker par

$$L_{\text{phon}} = aE_s/(2n_\omega + 1). \tag{10.135}$$

D'où

$$\frac{\delta_1(T_1)}{\delta_2(T_2)} = \left(\frac{2n_{\omega_2}+1}{2n_{\omega_1}+1}\right)^{1/2}, \tag{10.136}$$

avec

$$n_\omega(T) = [\exp(\hbar\omega/kT) - 1]^{-1} \tag{10.137}$$

et ω, la fréquence d'oscillations des atomes dans le réseau ($\omega/2\pi \sim \sim 10^{13}$ Hz).

Chaque interaction inélastique avec un phonon entraîne la perte d'une petite portion d'énergie:

$$\Delta E_{e\ \text{phon}} = \hbar\omega/(n_\omega + 1). \tag{10.138}$$

Une étude expérimentale des fonctions $\delta(T)$ confirme la formule (10.136) qui est facile à obtenir si l'on tient compte du fait que lors d'un mouvement par diffusion des électrons secondaires internes lents vers la surface le déplacement de tout électron dans toute direction (y compris suivant z) est proportionnel à L_{phon} et à la racine carrée du nombre de collisions (de même que lors d'un mouvement brownien !).

Dans le cas des diélectriques à faibles valeurs de χ et à larges bandes interdites (NaCl, KCl, MgO et autres), la valeur de δ peut être influencée par un champ électrique $\mathcal{E}$. Si la surface d'une cible diélectrique mince est portée à un potentiel positif par rapport au support métallique, un champ suffisamment intense peut faire croître δ du fait qu'au mouvement de diffusion des électrons se trouve superposé le mouvement de dérive des électrons vers la surface. Il est pourtant clair que l'accroissement de δ par suite de cet effet dans une couche continue de diélectrique ne peut pas être grand (généralement $\Delta\delta/\delta \lesssim 4$ pour des intensités des champs $\mathcal{E} \approx 10^6$ à 10^7 V/m) étant donné la diffusion des électrons chauds par les phonons. Le renforcement de l'émission secondaire par un champ électrique se manifeste surtout dans des couches diélectriques poreuses à faible valeur de la première énergie critique E_p^{I} ($E_p^{\text{I}} \lesssim 10$ à 15 eV). Dans de telles cibles le champ permet d'extraire des pores un nombre additionnel d'électrons lents. De plus, dans certaines conditions, les électrons secondaires se trouvant dans les pores peuvent se multiplier si l'énergie qu'ils ont reçue de la part du champ lors du parcours entre les parois des pores est supérieure à E_p^{I}. Dans des cibles fortement poreuses, chargées positivement, réalisées en NaCl, KCl, MgO et autres matériaux, le coefficient d'émission secondaire vraie peut atteindre plusieurs dizaines d'unités (dans certains cas 50 à 100), et l'énergie E_{pm} se déplace par suite des phénomènes sus-indiqués vers des valeurs égales à plusieurs kiloélectrons-volts. Un tel genre d'émission secondaire pratiquement dépourvue d'inertie a reçu

le nom d'*émission secondaire renforcée par champ* (ESRC) (Serebrov, Fridrikhov, Iasnopolsky, 1962). Pour $\delta \gg 10^2$, elle peut se transformer par suite d'une réaction (optique) par des photons, qui résultent d'un rayonnement ultraviolet et atteignent le support, en une émission auto-entretenue lorsque la cible diélectrique poreuse chargée commence à émettre des électrons en l'absence de bombardement (v. § 10.4).

§ 10.9. Emission thermoélectronique

Equation pour la densité de courant d'émission thermoélectronique par les métaux et les semi-conducteurs. — L'émission des électrons par un corps chauffé est appelée *émission thermoélectronique*. La possibilité d'une telle émission, découverte pour la première fois par Edisson, est liée à l'échauffement du gaz électronique à des températures pour lesquelles la « queue » de la fonction de distribution d'équilibre de Maxwell $f_F(E)$ des électrons selon leur énergie s'étend de façon appréciable vers la région où $E > E_F$ (v. fig. 5.3). Il est évident qu'en principe l'émission thermoélectronique est possible à toute température $T > 0$ K. Par exemple, à la température ordinaire (300 K) ou voisine d'elle, des semi-conducteurs à valeur faible ou nulle de l'affinité électronique peuvent débiter des courants thermoélectroniques de densité $j_T \approx 10^{-16}$ à 10^{-12} A/cm^2. Dans le cas de l'émission photoélectronique étudiée au § 10.7, le courant d'obscurité d'émission thermoélectronique était un phénomène parasite qui s'opposait à la réalisation de hautes performances des appareils tels que les photomultiplicateurs et les convertisseurs d'images. Dans les tubes électroniques à vide à cathode chauffée, l'émission thermoélectronique est la principale source d'électrons. La densité de courant thermoélectronique j_T obtenu avec un émetteur donné atteint dans la région de saturation de la caractéristique courant-tension une valeur déterminée, si la température T de la cathode et son travail de sortie $e\varphi$ sont choisis conformément à l'*équation de Richardson-Dushman* :

$$j_T = A\,(1 - \langle R \rangle)\,T^2 \exp(-e\varphi/kT), \qquad (10.139)$$

où A est une constante universelle pour toutes les cathodes thermoémissives ; $\langle R \rangle$, la valeur moyenne du coefficient de réflexion des électrons sur la barrière de potentiel à la surface de séparation solide-vide (v. fig. 10.1).

La comparaison des formules (10.139) et (1.10), donnant la densité de courant d'émission de champ, montre que le courant thermoélectronique dépend de la température T de la même façon que le courant d'émission de champ dépend de l'intensité de champ $\mathscr{E}$ (à condition que $\varphi = C^{te}$). La dépendance $j_T(\varphi)$ est un peu plus faible que la dépendance du courant d'émission de champ ($j_T \backsim \backsim \exp[-(e\varphi)^{3/2}]$. La formule (10.139) est facile à obtenir à partir de la formule (10.2) pour la densité de courant d'émission de champ.

En effet, dans le cas de l'émission de champ les électrons peuvent traverser la barrière de potentiel par effet tunnel à $T = 0$ K. C'est pourquoi le calcul de j_A exige que l'on connaisse non seulement le flux d'électrons de valeurs données de l'impulsion tombant en 1 s sur 1 cm² de surface de l'émetteur mais également la variation, en fonction de l'énergie des électrons, de la transparence de la barrière $D(E)$ dont la largeur et la hauteur sont à leur tour des fonctions de l'intensité de champ électrique $\mathscr{E}$. Dans le cas de l'émission thermoélectronique, pour des champs qui sont généralement utilisés pour obtenir un courant de saturation, on peut négliger le passage des électrons par effet tunnel et faire sortir du signe d'intégration la valeur moyenne de la transparence $\langle D \rangle$ figurant dans l'expression (10.2). Ceci signifie que dans l'émission thermoélectronique on considère que la valeur moyenne du coefficient de réflexion des électrons sur la barrière de potentiel $\langle R \rangle = (1 - \langle D \rangle)$ ne dépend ni de l'énergie E des électrons, ni de l'intensité $\mathscr{E}$ du champ extérieur. Dans ces conditions, la formule (10.2) peut s'écrire sous une forme beaucoup plus simple:

$$j_T = \frac{2e(1-\langle R \rangle)}{m_e h^3} \int_0^\infty \int_{-\infty}^\infty \int_{-\infty}^\infty f_F(p_x, p_y, p_z)\, p_x\, dp_x\, dp_y\, dp_z. \qquad (10.140)$$

Une hypothèse simplificatrice suivante consiste à admettre que pour des électrons les plus rapides provenant de la «queue» de la fonction de Fermi $f_F(p_x, p_y, p_z)$, la distribution selon leur énergie est donnée par la fonction de Maxwell (v. § 5.3). En effet, l'émission thermoélectronique ne peut avoir lieu que si l'énergie de l'électron $E \gg E_F$ (v. fig. 10.1). Mais à cette condition la fonction $f_F(E)$ devient maxwellienne:

$$f(E) = \exp[(E_F - E)/kT]. \qquad (10.141)$$

Introduisons l'expression (10.141) dans (10.140), intégrons et tenons compte de ce que $E_F = -e\varphi$ (v. fig. 10.1), il vient

$$j_T = A \langle D \rangle T^2 \exp(-e\varphi/kT), \qquad (10.142)$$

où $A = 4\pi m_e e k^2/h^3 = 120.4$ A/(cm²·deg²).

La quantité A est parfois appelée *constante de Sommerfeld* vu que l'émission thermoélectronique est étudiée dans le cadre de la théorie des électrons libres de Sommerfeld (gaz électronique de Fermi dans un puits de potentiel rectangulaire à fond plat).

La formule (10.142) ne donne pourtant pas d'idée précise de la variation du courant thermoélectronique avec la température. Le travail de sortie des émetteurs étant lui-même dépendant de la température, la fonction $\varphi(T)$ peut être développée en série de Taylor au voisinage d'une certaine valeur T_0:

$$\varphi(T) = \varphi(T_0) + (d\varphi/dT)_{T_0}(T - T_0) + \ldots \qquad (10.143)$$

Dans un petit intervalle de température au voisinage de T_0 on peut, en ne gardant que les deux premiers termes de la série, l'écrire sous la forme

$$\varphi(T) = \varphi(T_0) + \alpha(T - T_0), \tag{10.144}$$

où $\alpha = (d\varphi/dT)_{T_0}$ est le *coefficient de température du travail de sortie*, dont la valeur peut être positive ou négative. En reportant (10.144) dans (10.142), on obtient

$$j_T = A_0 T^2 \exp(-e\varphi_0/kT), \tag{10.145}$$

où

$$A_0 = A\langle D\rangle \exp(-e\alpha/k), \tag{10.146}$$

$$\varphi_0 = \varphi(T_0) - \alpha T_0. \tag{10.147}$$

En exprimant φ_0 en volts, on peut récrire l'expression (10.145) sous une forme plus commode pour les calculs pratiques de la densité de courant thermoélectronique :

$$j_T = A_0 T^2 \cdot 10^{-\frac{5040\varphi_0}{T}}. \tag{10.148}$$

Dans le domaine de validité de l'expression (10.144) les valeurs de A_0 et φ_0 sont indépendantes de la température. La quantité A_0 est appelée *constante thermoélectronique de Richardson*, et $e\varphi_0$, *travail de sortie réduit* ou *travail de sortie de Richardson*. Comme il résulte de l'expression (10.146), la constante de Richardson A_0 n'est pas, à la différence de la constante A de Sommerfeld, d'une application universelle pour toutes les cathodes. Pour déterminer A_0 et φ_0, on construit une courbe de variation de $\lg(j_T/T^2)$ en fonction de l'inverse de la température de la source d'émission thermoélectronique (fig. 10.56), que l'on appelle droite de Richardson. La tangente de l'angle de pente d'une telle droite par rapport à l'axe des abscisses mesure φ_0, alors que la longueur du tronçon compris sur l'axe des ordonnées entre l'origine des coordonnées et le point d'intersection de la droite et de cet axe détermine la valeur de $\lg A_0$. Il est évident qu'une telle extrapolation n'est possible que si $\varphi(T)$ est une fonction linéaire de la température (10.144). Pour la plupart des cathodes métalliques $A_0 = 40$ à 70 A/(cm²·deg²), et pour des cathodes à couche émissive et à oxydes $A_0 = 1$ à 10 A/(cm²·deg²). Pour des monocristaux de métaux, les valeurs de A_0 sont comprises entre 15 et 350 A/(cm²·deg²).

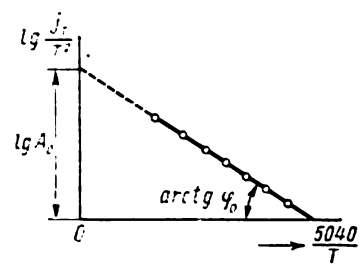


Fig. 10.56

L'établissement statistique de l'équation fondamentale de l'émission thermoélectronique que nous venons de considérer est en fait,

de même que dans le cas de l'émission de champ, une « approximation du courant zéro » (v. § 10.2). Autrement dit, on considère que le débit de courant thermoélectronique est sans effet sur l'état d'équilibre du gaz électronique dans la cathode. Pour les métaux cette approximation est justifiée du fait de la très haute concentration des électrons. Dans le cas des cathodes thermoémissives à semi-conducteurs, on doit tenir compte de la pénétration du champ et de l'écart que la fonction de distribution des électrons selon leur énergie peut présenter par rapport à la distribution d'équilibre lorsque le semi-conducteur est traversé par un courant thermoélectronique important.

Comme le montre la formule (8.38), la position du niveau de Fermi E_F dans un semi-conducteur intrinsèque dépend linéairement de la température. Il en est de même pour la position du niveau de Fermi dans un semi-conducteur dopé, de type n par exemple. Ceci signifie que pour les semi-conducteurs la fonction $\varphi(T)$ est une fonction linéaire. A des températures pas trop élevées, lorsque les niveaux donneurs ne sont pas encore complètement ionisés et on peut négliger les passages des électrons de la bande de valence dans la bande de conduction, l'expression pour la densité de courant thermoélectronique par un semi-conducteur qui ne tient pas compte de l'effet Schottky est de la forme

$$j_T = A_1 \langle D \rangle N_d^{1/2} T^{5/4} \exp\left(-\frac{\chi + \Delta E_d/2}{kT}\right), \qquad (10.149)$$

où

$$A_1 = \frac{2e\,(2\pi m_e^*)^{1/4} k^{5/4}}{g_c^{1/2} h^{3/2}}.$$

Ici, N_d est la concentration des niveaux donneurs; χ, l'affinité électronique; $\Delta E_d = (E_c - E_d)$, l'intervalle d'énergie entre la position des niveaux donneurs et le bas de la bande de conduction; m_e^*, la masse effective de l'électron près du bas de la bande de conduction; g_c le poids statistique des états dans la bande de conduction.

Il convient d'avoir en vue que la valeur de φ indiquée dans les tables se rapporte généralement aux polycristaux.

Dans le cas des monocristaux le travail de sortie a pour chaque face caractérisée par des indices cristallographiques (hkl) sa valeur bien déterminée $e\varphi_{(hkl)}$. La différence entre $e\varphi_{(hkl)}$ pour différentes faces peut atteindre $\sim$1 eV. Par exemple, pour un polycristal de W $\langle e\varphi \rangle = 4{,}5$ eV, alors que pour un monocristal de W $e\varphi = 5{,}35$ eV, $e\varphi_{(112)} = 4{,}8$ eV, $e\varphi_{(100)} = 4{,}6$ eV, $e\varphi_{(111)} = 4{,}40$ eV, $e\varphi_{(116)} = 4{,}32$ eV. Pour cet élément la valeur de $\varphi_{(hkl)}$ est d'autant plus grande que la densité des atomes à la surface de la face donnée du monocristal est plus élevée. Ce sont les métaux alcalins qui possèdent le travail de sortie le plus bas, en particulier, le césium ($\langle\varphi\rangle = 1{,}87$ V), alors que le travail de sortie le plus élevé est propre à l'iode ($\langle\varphi\rangle = 6{,}8$ V) et, parmi les métaux étudiés, au platine ($\langle\varphi\rangle = 5{,}32$ V). Ainsi la différence entre les valeurs de φ atteint

pour divers éléments ~ 5 V. Pour la plupart des métaux $\langle\varphi\rangle \approx$ ≈ 4 à 5 V.

Le coefficient de température α de travail de sortie peut se déterminer à partir de la relation (10.146):

$$\alpha = (k/e)\,[\ln(A/A_0) + \ln\langle D\rangle]. \qquad (10.150)$$

Pourtant ceci ne peut pas se faire d'une façon précise parce que pour la plupart des émetteurs on n'a pas de renseignements sur la valeur de $\langle D\rangle$. On obtient une estimation à partir de la formule (10.150) en supposant que $\langle D\rangle = 1$:

$$\alpha^* = (k/e)\ln(A/A_0), \qquad (10.151)$$

ou encore

$$\alpha^* = [\lg(A/A_0)]/5040. \qquad (10.152)$$

Pour les métaux $|\alpha| \sim 10^{-5}$ V/deg, pour les semi-conducteurs $|\alpha| \sim (10^{-4}$ à $10^{-3})$ V/deg. L'origine de la variation de φ des métaux avec la température est la dilatation thermique des métaux ainsi que le fait que la disposition ordonnée des atomes sur une face donnée se trouve progressivement modifiée et troublée avec la température lorsque le métal passe de l'état solide à l'état liquide. Dans ces conditions, $\varphi_{(hkl)}$ décroît pour des faces compactes et croît pour des faces poreuses en tendant vers une certaine valeur moyenne $\langle\varphi\rangle$ qui se confond approximativement avec $\varphi_{(hkl)}$ pour des faces à valeurs intermédiaires de cette quantité. Ainsi, pour diverses faces des monocristaux, le coefficient α peut différer non seulement pas ses valeurs mais également par le signe. Pour les ferromagnétiques, le coefficient α subit un saut au point de Curie. C'est ainsi par exemple que pour le nickel $\Delta\alpha = (0{,}99 \pm 0{,}17)\cdot 10^{-5}$ V/deg.

La variation en fonction de la température $\varphi_{(hkl)}(T)$ peut se déterminer par voie expérimentale d'après le décalage de la courbe de distribution de l'énergie des thermoélectrons $N(E)$ en cas de variation de la température de la cathode. L'expérience montre que pour une température donnée la distribution d'énergie des thermoélectrons émis par un métal est voisine de la distribution de Maxwell. Ceci confirme en particulier que la transparence $D(E)$ reste pratiquement inchangée lorsque l'énergie des électrons varie de zéro à $E \approx 1{,}5$ eV. En mesurant $N(E)$ à l'aide d'analyseurs d'énergie d'un type quelconque (v. chap. 2), il convient de tenir compte des distorsions introduites dans le spectre à mesurer par la charge d'espace existant près de la surface de la cathode, par le champ de taches de la différence de potentiel de contact, par le champ magnétique dû au courant de chauffage de la cathode, par la chute de tension le long de la cathode (à chauffage direct), etc.

Dans le cas des cathodes efficaces à semi-conducteurs (par exemple, d'une cathode à oxydes) la distribution $N(E)$ peut s'écarter de celle de Maxwell, correspondant à une température T donnée, par suite de l'échauffement du gaz électronique dans le champ électrique

lorsque l'émetteur débite un courant thermoélectronique de forte densité.

Effet Schottky. — La caractéristique courant-tension de l'émission thermoélectronique ne présente aucun tronçon sur lequel le courant se sature dans toute la rigueur du mot. Une augmentation de la tension anodique entraîne une croissance continue du courant débité tant par les cathodes métalliques que par celles à semi-conducteurs. Ceci tient à ce que l'élévation de l'intensité $\mathscr{E}$ du champ électrique près de la surface de la cathode provoque une diminution continue de la barrière de potentiel (*effet Schottky*). Revenons aux fig. 10.2 et 10.5. La courbe d'énergie potentielle $U(x)$ passe par un maximum en un certain point critique x_{cr}, où la force de l'image électrique $\mathscr{F}_0 = e^2/4x_{cr}^2$ qui s'exerce sur chaque électron quittant le métal est égale à la force du champ accélérateur extérieur $\mathscr{F}_{\mathscr{E}}(x) = e\mathscr{E}_{cr}(x)$. En égalant ces forces, on obtient [1]

$$x_{cr} = e^{1/2}/2\mathscr{E}_{cr}^{1/2}. \tag{10.153}$$

Le travail de sortie total de l'électron du métal s'exprime par

$$e\varphi(\mathscr{E}) = \int_{-b}^{\infty} [F_0(x) - e\mathscr{E}(x)]\,dx = \int_{-b}^{\infty} \mathscr{F}(x)\,dx. \tag{10.154}$$

Ici, b est un certain point à l'intérieur du métal tel que $\mathscr{F}_0(b) = 0$. La force $\mathscr{F}(x) = \mathscr{F}_0(x) - e\mathscr{E}(x)$ est positive pour $x < x_{cr}$, nulle pour $x = x_{cr}$ et négative pour $x > x_{cr}$. L'expression (10.154) peut donc se récrire sous la forme

$$e\varphi(\mathscr{E}) = \int_{-b}^{x_{cr}} \mathscr{F}_0(x)\,dx - \int_{x_{cr}}^{\infty} \mathscr{F}_0(x)\,dx - \int_{0}^{x_{cr}} e\mathscr{E}(x)\,dx =$$
$$= e\varphi(0) - (e^2/4x_{cr}) - e\mathscr{E}x_{cr}. \tag{10.155}$$

En y introduisant la valeur de x_{cr} tirée de (10.153), on obtient

$$e\varphi(\mathscr{E}) = e\varphi(0) - e^{3/2}\mathscr{E}^{1/2}. \tag{10.156}$$

Ceci signifie que le champ extérieur diminue le travail de sortie d'une quantité

$$\Delta\varphi_S = \varphi(0) - \varphi(\mathscr{E}) = \sqrt{e\mathscr{E}}. \tag{10.157}$$

En exprimant $\Delta\varphi$ en volts et $\mathscr{E}$ en volts par centimètre, on trouve

$$\Delta\varphi_S = 3{,}79\cdot 10^{-4}\mathscr{E}^{1/2}. \tag{10.158}$$

---

[1] En SI, $x_{cr} = e^{1/2}\mathscr{E}^{-1/2}/4(\pi\varepsilon_0)^{1/2}$.

Compte tenu de la diminution de la hauteur de la barrière de potentiel par effet Schottky, la densité de courant thermoélectronique a pour expression

$$j_T = AT^2 \exp(-e\varphi/kT) \exp(e^{3/2}\mathscr{E}^{1/2}/kT) = \\ = j_T(0) \exp(e^{3/2}\mathscr{E}^{1/2}/kT), \qquad (10.159)$$

où $j_T(0)$ est le courant de saturation lorsque $\mathscr{E} \to 0$ (fig. 10.57).

L'expression (10.159) peut se mettre sous la forme

$$\lg [j_T/j_T(0)] = 1{,}906\mathscr{E}^{1/2}/T. \qquad (10.160)$$

Pour une diode à structure plate, dans le cas où on peut négliger la charge d'espace, $\mathscr{E} = V_a/d$, où d est la distance cathode-anode. Pour une diode à structure cylindrique, $\mathscr{E} = V_a/R \ln(R_a/R_k)$, où R_k et R_a sont les rayons de la cathode et de l'anode respectivement. Il s'ensuit qu'en coordonnées $\lg [i_T/i_T(0)]$, $V_a^{1/2}$ la caractéristique courant-tension des diodes thermoélectroniques doit présenter dans la région de saturation des lignes de pente inversement proportionnelle à la température de la cathode. Sur la fig. 10.57, la région *I* correspond au courant limité par la charge d'espace, la région *II*, à la saturation du courant lorsque la charge d'espace n'est pas encore négligeable (la croissance de $\lg i_T$ n'est pas proportionnelle à $V_a^{1/2}$). Dans la région *III*, la charge d'espace est négligeable et $\lg i_T \backsim V_a^{1/2}$. Pour des cathodes purement métalliques la théorie de Schottky ne contrarie pas les dépendances expérimentales $\lg i_T(V_a^{1/2})$ dans la région *III* de la caractéristique courant-tension.

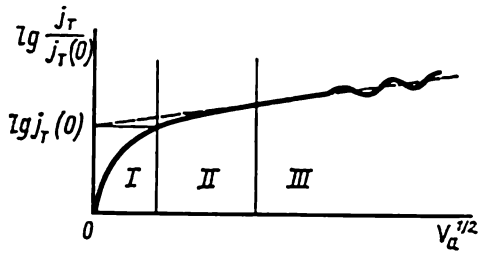


Fig. 10.57

Pour des intensités de champ $\mathscr{E}_{cr} \approx 3 \cdot 10^8$ V/m, l'expression (10.153) donne $x_{cr} \approx 1$ nm, ce qui est d'un ordre de grandeur plus grand que la constante du réseau, on peut donc considérer encore la force d'interaction entre l'électron et la surface du métal comme une force due à l'image électrique. Pour $\mathscr{E} > \mathscr{E}_{cr}$, en plus du passage par-dessus la barrière, les électrons commencent à la traverser par effet tunnel. Un courant d'émission de champ commence à se superposer au courant thermoélectronique.

Des mesures très précises (à mieux que 1 %) de i_T et de V_a permettent de constater dans la région *III* de la fonction $\lg i_T(V_a^{1/2})$, encore avant l'apparition d'une émission de champ appréciable, des écarts de forme ondulée par rapport à la droite (fig. 10.57) [1]. Un

[1] Sur la fig. 10.57, ces écarts ondulés sont figurés pour plus de clarté à une échelle fortement agrandie.

tel comportement du courant s'explique par des particularités de réflexion quantique des thermoélectrons sur une barrière de potentiel dont la largeur et la hauteur dépendent de l'intensité du champ extérieur (v. fig. 3.9). Du fait de l'interférence des ondes électroniques le coefficient de transparence de la barrière $\langle D(\mathscr{E})\rangle$ est une fonction non monotone de son épaisseur. Dans ces conditions

$$\ln \frac{j_T(\mathscr{E})}{j_T(0)} = \frac{e\sqrt{e\mathscr{E}}}{kT} + \ln \frac{\langle D(\mathscr{E})\rangle}{\langle D(0)\rangle}. \qquad (10.161)$$

La comparaison de l'expression (10.161) et des valeurs expérimentales des écarts ondulés par rapport à la droite de Schottky montre que la théorie est en bon accord avec l'expérience.

L'effet de croissance de j_T, avec l'augmentation de V_a dans la région *III* de la caractéristique courant-tension que nous venons de décrire est appelé *effet Schottky normal*. Il ne s'observe que dans des cathodes à surface émissive parfaitement uniforme.

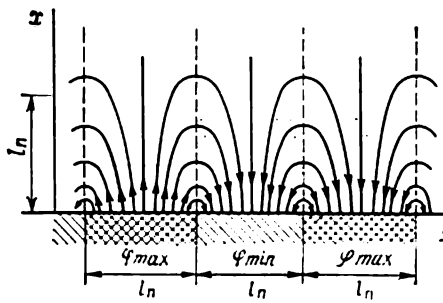


Fig. 10.58

Pour des cathodes dont la surface émissive comporte des taches, l'allure de la caractéristique courant-tension dans la région *III* pour $\mathscr{E} \leqslant 10^6$ V/m diffère nettement des droites de Schottky (*effet Schottky anormal*). Ceci tient à ce qu'au-dessus d'une telle surface il y a un champ électrique de la différence de potentiel de contact (champ de taches) qui se superpose au champ extérieur $\mathscr{E}$ (fig. 10.58). C'est seulement après la neutralisation, sur toute la surface de la cathode, du champ de taches par le champ extérieur que le courant $j_T(\mathscr{E})$ commencera à obéir aux lois caractérisant l'effet Schottky normal. La présence de taches sur la surface d'une cathode peut être liée soit à sa structure polycristalline (les faces sortant sur la surface ont des valeurs différentes de $\varphi_{(hkl)}$), soit à ce que la surface d'un monocristal (face à valeur déterminée de $\varphi_{(hkl)}$) est recouverte d'une couche non continue d'atomes adsorbés. C'est ainsi par exemple que dans des cathodes à couche émissive du type de tungstène thorié (W-Th), chaque atome de Th polarisé par des forces d'adsorption, qui le maintiennent à la surface, se transforme en un dipôle électrique (fig. 10.59, *a*). Une double couche de tels dipôles adsorbés peut diminuer le travail de sortie $e\varphi_W$ du métal d'une quantité égale à

$$\Delta\varphi_a = \varphi_W - \varphi_{W\text{-}Th} = 4\pi N p_a, \qquad (10.162)$$

où N est le nombre de dipôles par 1 cm^2; p_a, le moment dipolaire d'un atome adsorbé (fig. 10.59, *b*).

La valeur maximale de $\Delta\varphi_a$ correspond pourtant non pas au revêtement monomoléculaire (le degré de revêtement $\theta = 1$), mais à $\theta \approx 0{,}7$, ce qui s'explique par une action dépolarisante croissante que les dipôles voisins exercent l'un sur l'autre (fig. 10.59, *a*) si la distance qui les sépare diminue. Pour un degré de revêtement $\theta > 0{,}7$, la dépolarisation exerce sur la valeur de $\Delta\varphi_a$ un effet plus grand que la croissance de la densité superficielle des dipôles N.

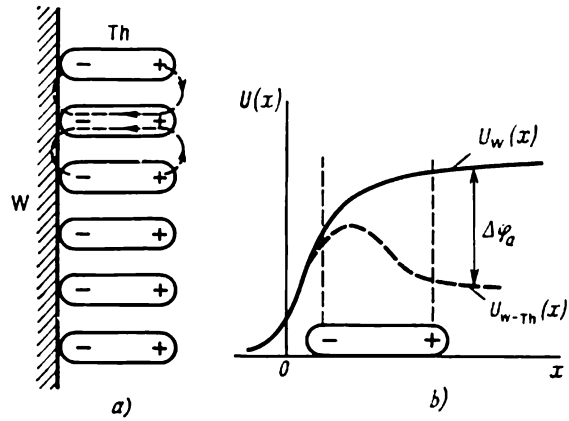


Fig. 10.59

Pour $\theta \geqslant 2$, le travail de sortie de la cathode tend vers le travail de sortie du revêtement. La valeur de $\theta = 2$ à 3 de la couche est voisine du rayon de Debye pour les métaux.

La théorie des « taches » de Langmuir explique l'effet Schottky anormal parce que pour $\theta < 1$ les atomes adsorbés (par exemple, les atomes de Th sur W) ne sont pas disposés sur la surface du tungstène d'une manière uniforme mais sont concentrés dans des « îlots » (« taches »). Dans des régions où le revêtement est absent $\varphi = \varphi_{max}$, alors que dans la région des « îlots » $\varphi = \varphi_{min}$ (v. fig. 10.58). Les différences entre les valeurs locales de φ_L produisent à la surface de la cathode un champ de taches $\mathscr{E}_t$ dû à la différence de potentiel de contact. Dans les régions où $\varphi = \varphi_{min}$, il apparaît une barrière de champ de taches qui s'oppose à l'émission d'électrons. Les études effectuées par des méthodes de la microscopie électronique confirment une répartition irrégulière des centres d'émission sur la surface de tungstène thorié. Les dimensions des irrégularités l_t sont de l'ordre de 1 μm. Pour une différence $\Delta\varphi \sim 1$ V entre les travaux de sortie des régions voisines, l'intensité du champ de taches $\mathscr{E}_t$ est de $(\Delta\varphi/l_t) \sim 10^6$ V/m. Ceci explique pourquoi l'effet Schottky anormal s'observe dans le tungstène thorié pour $\mathscr{E} \lesssim 10^6$ V/m. Un champ extérieur d'intensité $\mathscr{E} > 10^6$ V/m neutralise le champ de taches $\mathscr{E}_t$ dans des régions où $\varphi = \varphi_{min}$ (v. fig. 10.58). Le courant thermoélectronique émis à partir de ces régions pour $\mathscr{E} > \mathscr{E}_t$ accuse une

brusque croissance. Quant au courant débité par des régions de $\varphi = \varphi_{max}$, il augmente dans ce cas suivant l'effet Schottky normal.

Cathodes thermoélectroniques à semi-conducteurs. — Si l'on ne tient pas compte de l'effet Schottky, le courant d'émission thermoélectronique à partir d'une cathode à semi-conducteur se détermine par la formule (10.149). La question de la pénétration d'un champ électrique extérieur dans un semi-conducteur a déjà été examinée à l'occasion de l'émission de champ des semi-conducteurs (v. § 10.2). Il a été montré que l'application d'un champ extérieur avait pour effet une variation de la concentration des électrons dans la couche superficielle et une courbure des bandes d'énergie dans une région dont l'épaisseur était égale au rayon d'écran de Debye r_D (v. fig. 10.7). Pour des semi-conducteurs dont la concentration des électrons $n = 10^{14}$ à 10^{18} cm^{-3}, ce rayon $r_D \approx 0{,}01$ à 1 μm (10^2 à 10^4 couches atomiques). Une si grande profondeur de pénétration du champ fait qu'à une faible distance x à la surface du semi-conducteur la force d'interaction entre un électron quittant le semi-conducteur et son image électrique sera inférieure à $e^2/4x^2$ parce que la charge induite dans le semi-conducteur ne saurait plus être considérée comme située sur la surface. C'est pour cette raison que dans les semi-conducteurs, comme il résulte de la formule (10.153), $x_{cr} = 10^{-8}$ à 10^{-7} m, et $\mathscr{E}_{cr} = 10^4$ à 10^6 V/cm, c'est-à-dire que la théorie de Schottky est ici applicable pour des intensités de champ plus faibles que dans les métaux. La pénétration du champ extérieur dans un semi-conducteur peut être fortement affectée par les *états de surface*. Si le temps caractéristique de remplissage et de libération de ces états par les électrons est petit (états de surface rapides), ils peuvent parvenir à masquer les régions profondes du semi-conducteur lorsque l'électron qui s'échappe y induit une charge. On peut considérer que dans ce cas toute la charge induite est répartie sur la surface de même que dans les métaux. Les états de surface peuvent également atténuer la courbure des bandes d'énergie au voisinage de la surface, c'est-à-dire protéger le semi-conducteur contre la pénétration du champ électrique extérieur $\mathscr{E}$.

La fig. 10.60 montre à titre de comparaison les courbes traduisant la variation en fonction de la température des densités de courant thermoélectronique pour des métaux (W, Mo), des cathodes à couche émissive (W-Th), une cathode L, une cathode en métal aggloméré Ni-Ba, une cathode à oxydes et une cathode à borure (hexaborure de lanthane LaB_6). La cause de la plus haute efficacité que possède une cathode à oxydes de composition $[BaSrCa(O)_3]$ ou $[BaSr(O)_2]$ peut être constituée, par exemple, par la formation d'une affinité électronique très petite ou même négative $\chi_{eff} < 0$ sur la surface des grains de SrO lorsqu'ils sont activés par des atomes Ba adsorbés (fig. 10.61).

Pour une cathode activée Ba(Sr)O, l'énergie d'activation de la conduction est de $\sim$0,1 eV aux basses températures et de l'ordre de 1 eV aux températures élevées. Schockeley et Read ont montré que

dans des semi-conducteurs à $\Delta E_g > 1$ eV l'excitation thermique des électrons et des trous s'effectue essentiellement selon un mécanisme lié à une transition intermédiaire vers les défauts, y compris aux états de surface. Ceci s'accorde avec le schéma de la fig. 10.61. Ici,

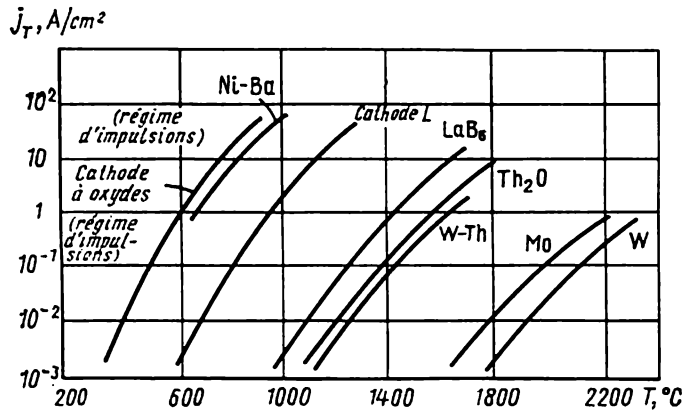


Fig. 10.60

la conductibilité à basse température est liée à des états de surface (atomes Ba sur les grains de SrO), et la conductibilité à haute température à l'émission thermoélectronique à travers le vide des pores. Les calculs basés sur le modèle de l'affinité électronique négative montrent qu'à $T = 1000$ K une cathode à oxydes peut assurer une densité de courant $j_T \approx 25$ A/cm², ce qui est confirmé par l'expérience (v. fig. 10.60).

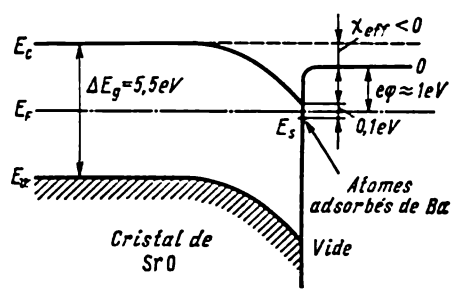


Fig. 10.61

Une forte porosité de telles cathodes (20 à 80 %) a également pour effet une augmentation de la surface émissive de la cathode par suite de la pénétration du champ extérieur dans les pores, ce qui peut constituer une des causes de l'effet Schottky anormal, caractéristique d'une cathode à surface non uniforme. Une brusque croissance du courant d'émission lors du fonctionnement en impulsions peut avoir pour origine une émission secondaire dans les pores qui prend naissance lorsque le champ électrique intense accélère les thermoélectrons jusqu'à une énergie $E_p > E_p^{\mathrm{I}}$, où E_p^{I} est la première énergie critique ($\sigma = 1$) (v. fig. 10.53).

Les cathodes à oxydes se caractérisent par une distribution des électrons émis selon leur énergie, qui ne correspond pas au spectre de

Maxwell $N(E)$ à une température égale à celle du support. Il est apparu que dans une cathode à oxydes la température T_e du gaz électronique est de plusieurs centaines de degrés supérieure à celle du support. Le phénomène de formation d'*étincelles* caractéristique d'une cathode à oxydes est dû à un échauffement exagéré du revêtement d'oxydes par la chaleur Joule due au passage du courant thermoélectronique débité. Il conduit à un claquage thermique du revêtement qui présente un caractère d'explosion. La formation d'étincelles ne permet pas d'atteindre avec des cathodes à oxydes bien activées des courants de saturation sur la caractéristique courant-tension. Une cathode à oxydes fonctionnant en régime d'impulsions courtes (microsecondes) permet d'obtenir, pour des tensions anodiques suffisamment élevées, des densités de courant jusqu'à 200 A/cm^2.

Une étude détaillée de la technologie de fabrication, des mécanismes de fonctionnement ainsi que des questions relatives à la longévité des cathodes thermoélectroniques efficaces sort du cadre du présent chapitre qui est consacré à l'étude de la **physique** de l'émission électronique.

§ 10.10. Ionisation superficielle et émission thermoionique

Démonstration thermodynamique de l'équation de Saha-Langmuir. — Lorsque les solides sont portés à une haute température, on observe les phénomènes suivants: l'évaporation d'atomes (de molécules), l'émission thermoélectronique et l'émission d'ions, c'est-à-dire de particules lourdes chargées positivement ou négativement. Les ions évaporés peuvent être constitués tant par les atomes de substance chauffée elle-même (par exemple, de métal pur) que par des atomes des impuretés qui diffusent depuis les régions profondes vers la surface du corps chauffé. Le phénomène d'émission d'ions par des corps solides chauffés est appelé *émission thermoionique* ou tout simplement *émission ionique*. Ce genre d'émission de particules lourdes s'observe par suite de l'ionisation superficielle des atomes et des molécules qu'on peut provoquer en dirigeant sur la surface d'un métal porté à l'incandescence un faisceau atomique ou moléculaire ou en plaçant une cible incandescente et un collecteur d'ions dans des vapeurs de la substance à étudier. Pour plus de commodité on lie la formation d'ions positifs à l'*ionisation superficielle positive* et celle d'ions négatifs à l'*ionisation superficielle négative*. Le phénomène d'ionisation superficielle des atomes Cs sur W a été observé pour la première fois par Langmuir et Kingdon (1923). Si un flux d'ions vient frapper une surface, une partie de ces ions quittent la surface sous forme d'atomes neutres. Ce phénomène est appelé *neutralisation superficielle partielle*.

Pour caractériser quantitativement l'ionisation superficielle on utilise soit le *degré d'ionisation superficielle*

$$\alpha = n_i/n_a, \tag{10.163}$$

où n_i est le nombre d'ions quittant la surface; n_a, le nombre d'atomes quittant la même surface pendant le même temps; soit le *coefficient d'ionisation superficielle*

$$\beta = \frac{n_i}{n} = \frac{n_i}{n_a + n_i} = \frac{\alpha}{1+\alpha}. \qquad (10.164)$$

Il est évident que dans l'état stationnaire le nombre n de particules frappant la surface doit être égal au nombre $n_a + n_i$ de particules qui quittent cette surface. L'expression (10.164) montre que pour $\alpha \gg 1$ le coefficient $\beta \approx 1$, et à la condition de $\alpha \ll 1$ correspond $\beta \approx \alpha$. Puisque soit $n_i > n_a$, soit $n_i < n_a$ mais toujours $n_i < n$, on a $0 \leqslant \alpha \leqslant \infty$ et $0 \leqslant \beta \leqslant 1$. La densité de courant ionique résultant de l'ionisation superficielle s'exprime par

$$j_{IS} = en_i = en\beta. \qquad (10.165)$$

Si $n = C^{te}$, $j_{IS} \backsim \beta$.

En considérant le phénomène étudié du point de vue statistique ou thermodynamique, on peut établir une équation décrivant la variation du degré d'ionisation superficielle α en fonction de la température T de la surface et des paramètres caractérisant la surface (travail de sortie $e\varphi$) et le système atomique qui interagit avec elle (potentiel d'ionisation V_i). Il faut en outre connaître le rapport des poids statistiques des états ionique et atomique (g_i/g_a) [1]:

$$\alpha = \frac{g_i}{g_a} \exp\left[\frac{e(\varphi - V_i)}{kT}\right]. \qquad (10.166)$$

Cette expression porte le nom d'*équation de Saha-Langmuir*. Comme on l'apprend en thermodynamique, la constante d'équilibre C d'une réaction du type $M \rightleftharpoons M^+ + e$ est égale à $\ln(n_e n_i/n_a)$. Considérons un système gazeux constitué par des atomes d'un métal M, des ions de même métal M^+ et des électrons et se trouvant en équilibre avec les parois d'un récipient métallique M portées à une haute température T. Bien que le nombre de particules frappant une paroi soit en moyenne égal au nombre de particules quittant cette paroi, les particules qui sont émises à un instant donné vers le récipient ne sont pas nécessairement celles qui atteignent à cet instant la paroi en provenance des régions profondes. Dans le cas de la distribution maxwellienne des vitesses, le flux d'électrons quittant l'intérieur par 1 cm² de la paroi en 1 s a pour valeur

$$\frac{1}{4} n_e \langle v_e \rangle (1 - \langle R \rangle) = \frac{1}{4} n_e \left(\frac{8kT}{\pi m_e}\right)^{1/2} (1 - \langle R \rangle), \qquad (10.167)$$

---

[1] Pour la notion de poids statistique g d'un état, voir § 3.3. Nous rappelons ici que g caractérise le nombre de procédés par lesquels cet état peut être réalisé. Par exemple, pour un atome Na $g_a = 2$ (par suite du spin de l'électron), et pour un ion Na^+, $g_i = 1$ (il n'existe qu'un seul procédé d'arracher l'électron). Remarquons aussi que dans l'équation (10.166) pour des monocristaux il convient d'introduire $\varphi = \varphi_{(hkl)}$ pour une face donnée.

où $\langle R \rangle$ est le coefficient de réflexion des électrons moyenné sur le spectre $N(E)$.

A l'état stationnaire, ce flux est égal au courant d'émission thermoélectronique par la paroi :

$$\frac{1}{4} n_e \left(\frac{8kT}{\pi m_e}\right)^{1/2} (1-\langle R \rangle) = \frac{A}{e} (1-\langle R \rangle) T^2 \exp\left(-\frac{e\varphi}{kT}\right), \quad (10.168)$$

où $A = 4\pi m_e k^2 e/h^3$ est la constante de Sommerfeld d'émission thermoélectronique.

De l'équation (10.168) on tire

$$n_e = \frac{4A}{e} \left(\frac{\pi m_e}{8k}\right)^{1/2} T^{3/2} \exp\left(-\frac{e\varphi}{kT}\right), \quad (10.169)$$

ou encore

$$n_e = \frac{2(2\pi m_e k)^{3/2}}{h^3} T^{3/2} \exp\left(-\frac{e\varphi}{kT}\right). \quad (10.170)$$

Connaissant n_e on peut déterminer le rapport $(n_i/n_a) = \alpha$ à partir de l'expression thermodynamique pour la constante d'équilibre de la réaction considérée $C = \ln(n_e n_i/n_a)$:

$$\ln \frac{n_e n_i}{n_a} = \ln\left[2 \frac{g_i}{g_a} \frac{(2\pi m_e k)^{3/2}}{h^3}\right] - \frac{eV_i}{kT} + \frac{3}{2} \ln T. \quad (10.171)$$

En introduisant dans cette dernière expression la valeur de n_e tirée de (10.170), on obtient

$$\ln \frac{n_i}{n_a} = \ln \frac{g_i}{g_a} - \frac{e(V_i - \varphi)}{kT}, \quad (10.172)$$

ou

$$\frac{n_i}{n_a} = \frac{g_i}{g_a} \exp\left[\frac{e(\varphi - V_i)}{kT}\right]. \quad (10.173)$$

Ce rapport n_i/n_a ne s'observe que près de la surface du métal. Loin de la surface le plasma sera isotherme et neutre, c'est-à-dire que la concentration de ses électrons sera égale à celle de ses ions. La distance à laquelle ces concentrations s'égalisent est égale au rayon de Debye r_D.

Dans les expériences sur l'ionisation superficielle, les surfaces métalliques chauffées ne présentent pas un mélange d'atomes, d'ions et d'électrons en équilibre thermodynamique. La surface à étudier n'est frappée que par un flux d'atomes neutres. Pourtant, si les atomes adsorbés par la surface arrivent à se mettre en équilibre thermodynamique avec la surface, leur état ne sera pas différent de celui des atomes dans le système considéré ci-dessus. Par conséquent, tout ce qui a été dit pour le mélange en équilibre s'applique au flux de seuls atomes. Si les particules venant frapper la surface sont animées de très grandes vitesses, les vitesses des particules réfléchies seront elles aussi très supérieures aux vitesses thermiques. De telles particules n'arrivent pas à se mettre en équilibre thermodynamique avec

la surface pendant le temps au cours duquel elles s'y trouvent. Il est évident que pour de telles particules rapides l'équation de Saha-Langmuir (10.173) ne pourra pas caractériser le degré d'ionisation superficielle. L'équilibre ne sera pas établi et donc l'équation (10.173) ne sera pas vérifiée non plus dans le cas où l'échange d'électrons entre un atome adsorbé et le support sera rendu difficile pour une cause quelconque.

Théorie statistique de l'ionisation superficielle. — Si les limitations sus-indiquées ne sont pas imposées, un atome adsorbé par la surface arrive, pendant sa durée de vie sur la surface, à se mettre en équilibre avec elle. Dans ce cas il quittera la surface avec la distribution maxwellienne des vitesses correspondant à la température T du support. Un atome adsorbé, par exemple un atome de métal alcalin qui a cédé un électron de valence au support, est appelé *carcasse atomique*. Lors du séjour d'un atome adsorbé sur la surface il existe un système unique atome adsorbé-métal dont l'électron de valence est commun à l'atome et au support, c'est-à-dire que du fait du passage par effet tunnel à travers une mince barrière les « nuages électroniques » de densité $|\psi_0|^2$ sont répartis tant dans le volume de l'atome adsorbé que dans celui du support (fig. 10.62). Il est naturel que les états correspondant à des niveaux profonds des atomes (couches K, L) restent dans ces conditions pratiquement inchangés. En quittant la surface, la carcasse atomique peut capter un électron. Dans ce cas elle s'évapore sous forme d'un atome neutre. Si l'électron reste dans le sup-

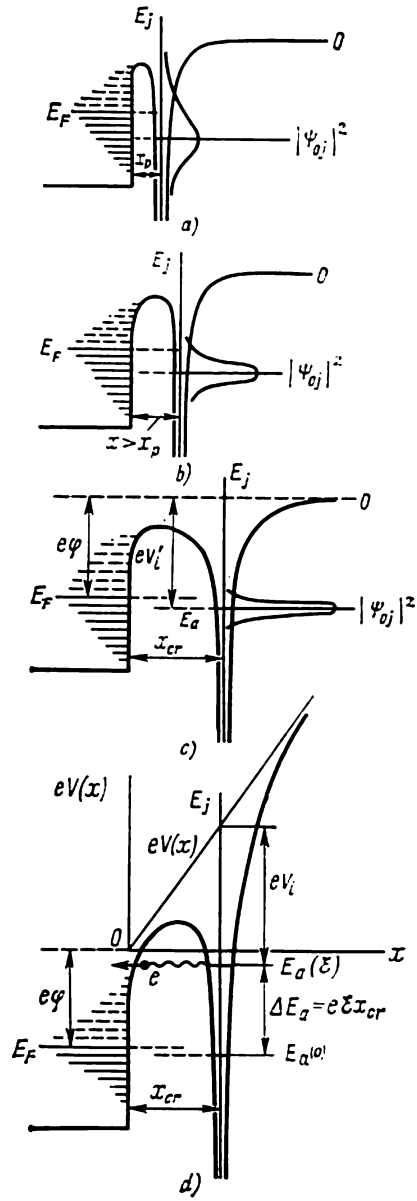


Fig. 10.62

port, la particule est émise sous la forme d'un ion. Le travail d'éloignement à effectuer est celui d'évaporation de l'atome l_a dans le premier cas et celui d'éloignement de l'ion l_i dans le second. Lorsqu'un atome adsorbé quitte la surface de métal, l'électron de valence de la carcasse atomique reste dans l'état « collectivisé » jusqu'à une certaine distance critique $x < x_{cr}$ de l'atome adsorbé à la surface (fig. 10.62, *c*). A partir de $x > x_{cr}$, la probabilité de passage par effet tunnel à travers la barrière de potentiel de forte largeur devient voisine de zéro (fig. 10.62, *d*) bien qu'en principe, si l'atome adsorbé ne s'éloignait de la surface qu'avec une vitesse infiniment petite, le passage par effet tunnel soit possible jusqu'à $x = \infty$. La longueur x_{cr} s'appelle *distance critique de recharge*. Si le niveau E_a de l'électron de valence de l'atome adsorbé se situe dans la région d'énergies correspondant à la bande de conduction du métal, la probabilité de remplissage de cet état par un électron s'exprime dans la statistique de Fermi-Dirac par

$$f_F(E_a) = \left[1 + \exp\left(\frac{E_a - E_F}{kT}\right)\right]^{-1}, \qquad (10.174)$$

où E_a est le niveau de l'électron de valence dans l'atome adsorbé; E_F le niveau de potentiel électrochimique dans le métal. La probabilité pour que le niveau E_a soit libre a pour expression

$$1 - f_F(E_a) = \left[1 + \exp\left(-\frac{E_a - E_F}{kT}\right)\right]^{-1}. \qquad (10.175)$$

Le rapport de ces probabilités caractérise le degré d'ionisation superficielle, c'est-à-dire la probabilité pour qu'à partir de la distance $x = x_{cr}$ un atome adsorbé se transforme en un ion ou en un atome neutre:

$$\left(\frac{f_{F_i}}{f_{F_a}}\right)_{x_{cr}} = \left(\frac{n_i}{n_a}\right)_{x_{cr}} = B \exp\left(-\frac{E_a - E_F}{kT}\right). \qquad (10.176)$$

Ici $B = g_i/g_a$ (dans le cas considéré d'un atome monovalent $B = 1/2$).

Comme il est facile de le constater sur la fig. 10.62,

$$E_a - E_F = e(\varphi - V_i'), \qquad (10.177)$$

où V_i' est le potentiel d'ionisation de l'atome adsorbé lorsqu'il se trouve à la distance $x = x_{cr}$ de la surface de métal.

En introduisant (10.177) dans (10.176), on obtient

$$\left(\frac{n_i}{n_a}\right)_{x_{cr}} = \frac{g_i}{g_a} \exp\left[\frac{e(\varphi - V_i')}{kT}\right]. \qquad (10.178)$$

Pour $x < x_{cr}$, lorsqu'il existe un système unique métal-atome adsorbé, V_i' n'est pas égal au potentiel d'ionisation V_i d'un atome

libre ($x = \infty$), c'est-à-dire que le niveau E_a se trouve déplacé par suite de l'influence du support. On peut montrer [1] que

$$V_i'(x_{cr}) = V_i + \frac{1}{e}[l_a(x_{cr}) - l_i(x_{cr})], \qquad (10.179)$$

où l_a et l_i sont respectivement les énergies d'éloignement de l'atome et de l'ion à partir de la distance d'équilibre $x = x_{éq}$ jusqu'à ∞.

Compte tenu de (10.179) l'expression (10.178) prend la forme

$$\left(\frac{n_i}{n_a}\right)_{x_{cr}} = \frac{g_i}{g_a} \exp\left[\frac{e(\varphi - V_i) + l_i(x_{cr}) - l_a(x_{cr})}{kT}\right]. \qquad (10.180)$$

Mais lorsqu'un atome adsorbé se déplace dans l'intervalle de $x = x_{éq}$ à $x = x_{cr}$, le passage intense des électrons par effet tunnel à travers une mince barrière de potentiel (fig. 10.62) ne permet pas de déterminer l'état de charge de la carcasse atomique. Son état de charge ne devient suffisamment déterminé que pour $x > x_{cr}$. Ceci signifie que dans l'expression (10.180) $l_i(x_{cr}) = l_a(x_{cr})$, ce qui nous conduit de nouveau à l'équation de Saha-Langmuir (10.173). Les états de charge des carcasses atomiques étant, pour $x < x_{cr}$, indiscernables, les quantités n_i/n_a sont identiques tant pour l'ionisation superficielle des atomes que pour la neutralisation superficielle partielle d'un faisceau d'ions. Il est évident que les lois établies s'appliquent également à l'émission d'ions résultant de l'ionisation superficielle des impuretés et à l'émission des atomes du métal lui-même (phénomène d'émission thermoionique). D'après l'équation de Clapeyron-Clausius, le nombre d'atomes s'évaporant à partir de la surface par unité de temps s'exprime par

$$n_a = bT^{1/2} \exp[-l_a/kT], \qquad (10.181)$$

où $b = C^{te}$. Par conséquent, la variation de la densité de courant ionique d'émission thermoionique en fonction de la température s'exprime par

$$j_{ETI}(T) = en_i'(T) = eb\,BT^{1/2} \exp\left[-\frac{e(V_i - \varphi) + l_a}{kT}\right]. \qquad (10.182)$$

L'expression donnant la variation de la densité de courant ionique en fonction de la température lors de l'ionisation superficielle $j_{IS} = en_i$ peut s'écrire sous forme explicite si l'on tient compte de la variation en fonction de T du travail de sortie de Richardson:

$$\varphi(T) = \varphi_0(T_0) + a(T - T_0). \qquad (10.183)$$

En reportant (10.183) dans (10.173), on obtient

$$\alpha = \frac{g_i}{g_a} \exp\left(\frac{ea}{k}\right) \exp\left[\frac{e\varphi_0 - V_i}{kT}\right], \qquad (10.184)$$

---

[1] Voir par exemple [21].

ou encore

$$\alpha = B_1 \cdot 10^{(5040/T)(\varphi_0 - V_i)}, \qquad (10.185)$$

où $B_1 = (g_i/g_a) \exp (ea/k)$, alors que φ_0 et V_i sont exprimés en volts.

Comparaison de la théorie à l'expérience. — Les études expérimentales de l'ionisation superficielle confirment dans la plupart des cas la justesse de l'équation de Saha-Langmuir. Ces expériences ont été effectuées pour les atomes de nombreux éléments et pour les molécules de différents composés sur des surfaces différentes (métaux réfractaires, carbures, borures et autres). Les courants ioniques sont mesurés à la sortie d'un spectromètre de masse à l'aide d'un multiplicateur d'électrons de type ouvert. Ceci permet de distinguer des ions de sorte déterminée et de mesurer des valeurs très faibles de α et β. Les courbes de variation du degré d'ionisation superficielle en fonction de la température sont différentes (indépendance de β à l'égard de T, décroissance de β lorsque T augmente, croissance de β lorsque T augmente) suivant la valeur et le signe de la différence $(V_i - \varphi)$. Par exemple, pour le Cs sur support de W ($e(V_i - \varphi) \ll kT$), $\beta \approx 100$ % dans toute la gamme de températures étudiée (1000 à 2000 K), c'est-à-dire le même résultat que celui donné par l'expression (10.186). A des températures plus basses, le coefficient β accuse une brusque décroissance par suite de la diminution du travail de sortie du métal lorsque le césium est adsorbé par le tungstène. La température T^* à laquelle le courant ionique commence à diminuer brusquement s'appelle *seuil de température* de l'ionisation superficielle. Ecrivons la formule donnant le coefficient β sous la forme explicite:

$$\beta = \frac{n_i}{n} = \frac{1}{1+\alpha^{-1}} = \left\{1 + \frac{g_a}{g_i} \exp\left[\frac{e(V_i - \varphi)}{kT}\right]\right\}^{-1}. \qquad (10.186)$$

Pour $e(V_i - \varphi) \sim kT$ (le potassium sur support de tungstène), le coefficient β diminue lorsque la température T augmente. Pour $e(V_i - \varphi) \gg kT$ (le sodium sur support de tungstène), le coefficient β croît avec la température.

L'étude du spectre ionique $N(E)$ lors de l'ionisation superficielle a montré que les ions obéissent à la distribution maxwellienne des vitesses avec une température égale à celle du support porté à l'incandescence. Les molécules de composés (par exemple, de sels alcalino-halogènes) se trouvant sur la surface métallique chauffée commencent par se dissocier en atomes, après quoi les atomes sont ionisés sur la surface indépendamment de la manière dont ils s'y sont trouvés.

Influence d'un champ électrique sur l'ionisation superficielle. — La valeur de α croît avec l'intensité de champ extérieur $\mathcal{E}$ qui « tire » des ions de la surface ($d\alpha/d\mathcal{E} > 0$). La cause en est une diminution, d'après Schottky, du travail d'éloignement de l'ion l_i

d'une surface homogène ($l_i(\mathscr{E}) = l_i(0) - e\sqrt{e\mathscr{E}}$). Dans ce cas

$$\alpha(\mathscr{E}) = \alpha(0)\exp\left(\frac{e^{3/2}\mathscr{E}^{1/2}}{kT}\right). \qquad (10.187)$$

Les expériences montrent qu'effectivement lg j_{IS} croît linéairement lorsque $\mathscr{E}^{1/2}$ augmente jusqu'à des intensités de l'ordre de $2\cdot10^8$ V/m. Un champ électrique extérieur déplace les seuils de température de l'ionisation superficielle vers des valeurs plus faibles. Pour $e(\varphi - V_i) \gg kT$, la température T^* varie linéairement en fonction de $\mathscr{E}^{1/2}$ dans l'intervalle d'intensités de champ de $3\cdot10^6 < \mathscr{E} < 7\cdot10^8$ V/m. Par exemple, lors de l'ionisation superficielle de CsCl sur support de W on observe un déplacement du seuil de température de $T^* = 800$ à 1000 K (pour $\mathscr{E} \approx 0$) à $T^* = 350$ à 400 K (pour $\mathscr{E} = 7\cdot10^8$ V/m).

Lorsque l'intensité du champ $\mathscr{E} \sim 10^{10}$ V/m, l'ionisation superficielle peut s'observer même pour $e(V_i - \varphi) \gg kT$ parce que le niveau d'énergie de l'électron E_a dans la carcasse atomique augmente de $\Delta E_a(x) = E_a(x) - E_a(x_0) \approx e\mathscr{E}x$, x étant la distance de l'atome à la surface (fig. 10.62, *d*). Si pour $x \leqslant x_{cr}$ et $\mathscr{E} = \mathscr{E}^*$ le niveau E_a s'élève jusqu'au niveau de Fermi dans le métal E_F, la probabilité d'ionisation superficielle accuse une brusque croissance. Pour $\mathscr{E} > \mathscr{E}^*$, le coefficient $\beta \to 100$ %.

Dans un champ électrique intense, pour $V_i \gg \varphi$, l'ionisation superficielle est fortement influencée par le relief géométrique de la surface de métal. Les intensités du champ $\mathscr{E}$ étant différentes au-dessus des saillies et des creux, on constate que pour une même différence de potentiel appliquée entre la source d'ions et le collecteur $\mathscr{E} > \mathscr{E}^*$ pour certaines parties de la source et $\mathscr{E} < \mathscr{E}^*$ pour d'autres parties. Par conséquent, les densités de courants ioniques débités par divers points r_s de la surface seront elles aussi différentes. On peut régler le champ à une valeur telle que l'influence du relief de la surface sur la densité de courant $j_{IS}(r_s)$ sera optimale (*désorption par champ* ou *auto-ionisation*). La variation du degré d'ionisation en fonction de l'intensité du champ $\mathscr{E}$ est mise à profit dans le *projecteur ionique* de Müller (1951) qui permet d'obtenir les images de la surface des monocristaux avec un pouvoir de résolution très élevé (~0,2 nm). Ce projecteur fonctionne selon un principe analogue à celui du projecteur utilisant des électrons d'émission de champ (v. fig. 10.6), mais l'image de l'extrémité de la pointe (rayon $r \leqslant 0{,}1$ μm) sur l'écran (rayon $R \approx 10$ cm) y est obtenue à l'aide du bombardement de l'écran par des ions positifs (ionoluminescence) qui sont créés près de la surface de la face à étudier par suite de l'auto-ionisation des atomes (généralement de H ou He) dans un champ électrique intense. L'agrandissement du projecteur ionique est le même que celui du projecteur électronique, c'est-à-dire $(R/r) \approx 10^6$. Néanmoins vu qu'une dispersion des ions selon les composantes tan-

gentielles de la vitesse v_{it} [1] est plus faible que dans l'émission électronique de champ et que l'influence de la diffraction s'affaiblit avec la diminution de la longueur d'onde de de Broglie $\lambda_i = h/M_i v_i$, le projecteur ionique permet de voir des atomes individuels sur la surface. Le pouvoir de résolution (en nanomètres) est donné par la formule approchée suivante:

$$\delta = (6 \cdot 10^{-2}\ Tr/\mathcal{E})^{1/2}. \qquad (10.188)$$

où T est la température de la pointe en K ; r, le rayon de courbure de la pointe en nm ; $\mathcal{E}$, l'intensité du champ en GV/m.

Le gaz témoin (généralement He) est admis dans le ballon sous une pression de (1 à 4)$\cdot 10^{-3}$ Pa. Les atomes distincts de la surface émissive constituent en quelque sorte des pointes très miniatures au-dessus desquelles l'intensité du champ atteint sa valeur maximale. Le nombre d'ions qui se créent au-dessus de chacun d'eux en 1 s varie de 10^4 à 10^6 suivant leur saillie hors de la surface, ce qui signifie que le courant ionique en provenance d'un atome vaut 10^{-15} à 10^{-13} A. La surface d'une pointe de 100 nm de rayon contient près de 10^5 atomes dont la saillie hors de la surface est suffisante pour provoquer l'auto-ionisation de l'atome par le passage de l'électron par effet tunnel de l'état fondamental de l'atome à des niveaux situés au-dessus du niveau de Fermi (fig. 10.62, *d*). Le courant ionique global tombant sur l'écran sera d'environ 10^{-9} A. Pour obtenir une brillance d'image satisfaisante avec un courant ionique si faible, on utilise des microcanaux multiplicateurs d'électrons (MME) et des amplificateurs de brillance. La fig. 10.63 montre un cliché d'un cristal parfait de platine de forme semi-sphérique de rayon $\sim$200 nm. On y distingue près de 300 faces différentes (dont la plus grande partie sont projetées en forme d'anneaux) qui représentent des réseaux plans presque parfaits comportant des atomes individuels discernables (points clairs) distants l'un de l'autre de 0,278 nm.

Ionisation superficielle négative. — Les atomes de certains éléments et de nombreux radicaux et molécules ont la propriété de capter un électron « en excès ». Un ion négatif qui en résulte est un système quantique stable caractérisé par un niveau d'énergie déterminé de l'électron capté. Le travail qui doit être effectué pour éloigner cet électron en dehors de l'atome est appelé *affinité de l'atome pour l'électron* et désigné par χ_a. Le calcul théorique de l'affinité électronique effectué pour un atome d'hydrogène donne $\chi_a = 0{,}754$ eV. La valeur de χ_a est également appréciable pour les atomes d'halogènes, d'oxygène, de soufre et de certains autres éléments (v. Tableau 6.8). La valeur non nulle de l'affinité électronique des atomes conditionne le phénomène d'*ionisation superficielle négative*. En

[1] Cette dispersion et donc le rayon du *cercle de diffusion* (de confusion) sur l'écran est diminuée dans le projecteur ionique par le refroidissement de la pointe à une température très basse (généralement $\sim$20 K).

s'évaporant de la surface métallique, un atome adsorbé à $\chi_a \neq 0$ peut devenir un ion négatif si à la distance de recharge critique $x = x_{cr}$ le niveau $E'_a = -\chi'_a$ se trouve occupé par un électron. Le

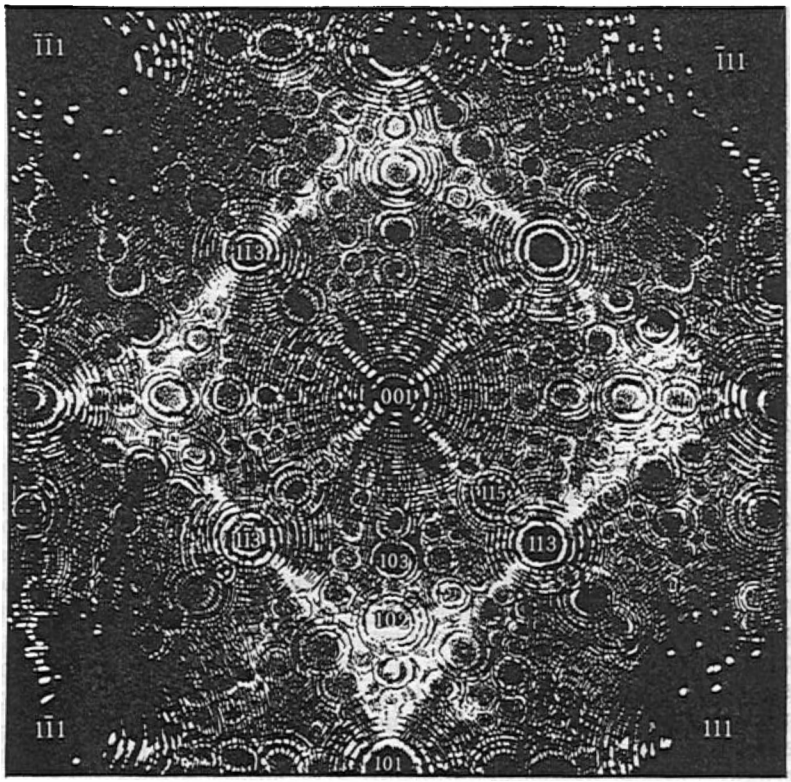


Fig. 10.63

degré d'ionisation superficielle négative se décrit par une équation analogue à celle de Saha-Langmuir :

$$\alpha^- = \frac{n_i^-}{n_a} = \frac{g_i^-}{g_a} \exp\left[\frac{\chi_a - e\varphi}{kT}\right]. \qquad (10.189)$$

Pour $\chi_a - e\varphi \gg kT$, on a $n_a \gg n_i^-$, c'est-à-dire que $n = n_a + n_i^- \approx n_a$. On en tire

$$\beta^- = \frac{n_i^-}{n} = \frac{g_i^-}{g_a} \exp\left(\frac{\chi_a - e\varphi}{kT}\right). \qquad (10.190)$$

Ainsi, les valeurs de β^- ne seront notables que pour de petits φ. La mesure de la densité de courant ionique $j_{\bar{1}S} = en\beta^-$ résultant de

l'ionisation superficielle négative se heurte à des difficultés liées à l'apparition d'un courant parasite d'émission thermoélectronique dont la valeur, à haute température du métal, est très supérieure à celle du courant d'ions négatifs. Pour bloquer le courant électronique, on a recours à des champs magnétiques et à des spectromètres de masse. La mesure des courants dus à l'ionisation superficielle négative permet de déterminer χ_a de même que la méthode de l'ionisation superficielle positive peut être utilisée pour la mesure de V_i.

Le phénomène d'ionisation superficielle trouve des applications dans les convertisseurs d'énergie thermoélectroniques, les sources d'ions pour les spectromètres de masse, les propulseurs ioniques, pour l'obtention de flux d'ions ainsi que pour la détection de faisceaux atomiques et moléculaires.

§ 10.11. Interaction des ions avec un solide

Phénomènes observés lors d'un bombardement ionique des solides. — Le bombardement ionique d'un solide s'accompagne de plusieurs phénomènes qui peuvent être dans certaines conditions séparés l'un de l'autre (au moins partiellement) et étudiés individuellement. En venant frapper la surface d'un solide, un ion issu du plasma qui entoure la substance à étudier lors d'une décharge gazeuse ou envoyé par une source d'ions spéciale (canon ionique) subit une action retardatrice de la part des atomes de la cible. Les collisions des ions avec les atomes peuvent être subdivisées en *élastiques* (plus exactement, *quasi élastiques*) et *inélastiques*. Au cours des collisions élastiques l'énergie cinétique de l'ion incident est transférée aux atomes du solide tout entier. De telles interactions ont pour effet un déplacement des atomes par rapport aux nœuds du réseau cristallin, c'est-à-dire la formation de défauts de Frenkel, la production de phonons, la production de *focusons* conduisant à la *pulvérisation cathodique* et l'*émission ionique secondaire*.

Les interactions inélastiques ont pour effet de provoquer une excitation des électrons du solide par suite des transitions à l'intérieur des bandes et entre bandes. Les phénomènes qui peuvent alors se produire sont tels que l'émission *iono-électronique*, la *conductibilité de radiation* (*induite* ou *stimulée*), l'excitation de luminescence (en particulier l'ionoluminescence). Tous ces phénomènes s'observent lors de l'interaction entre le solide et des particules atomiques relativement lentes (ions et atomes ayant une énergie de quelques électrons-volts à plusieurs dizaines de kiloélectrons-volts). Pour des énergies plus élevées (100 keV à 2 MeV), il y a une probabilité appréciable pour que le solide devienne le siège des réactions nucléaires de types (p, α), (d, p), (d, α) parce que l'énergie cinétique de la particule atomique incidente se trouve suffisante pour franchir la barrière de potentiel due aux forces de répulsion coulombienne des noyaux.

Comme la profondeur de pénétration des ions de faibles et moyennes énergies ($E_i < 100$ keV) n'excède pas 1 μm, les phénomènes qui se déroulent à la surface d'un solide soumis au bombardement ionique dépendent pour une large part de la composition chimique et de la structure cristalline de la surface et de la couche superficielle de la cible.

Dans des cibles monocristallines, on observe des *effets d'orientation* très marqués qui sont liés à l'anisotropie des propriétés du cristal suivant les différentes directions cristallographiques. La profondeur de pénétration d'un ion d'énergie donnée dans le cristal dépend de l'angle d'incidence φ du faisceau ionique sur la surface du cristal (de l'angle φ que la direction de mouvement de l'ion fait avec les axes cristallographiques du cristal). Il en résulte un *effet de canalisation* des ions dans les monocristaux et un *effet de bloquage* (*effet d'ombres*) qui lui est lié, ainsi qu'une variation du coefficient d'émission iono-électronique γ_c et des coefficients de pulvérisation cathodique K° et $K^\pm$ en fonction de l'angle d'incidence φ des faisceaux ioniques sur la surface d'une face donnée (*hkl*) du monocristal. Aussi, dans le cas des monocristaux, faut-il indiquer la face et l'angle d'incidence φ pour lesquels est mesuré, par exemple, le coefficient $\eta_{c\,(hkl)\varphi}$.

De ce qui précède nous pouvons conclure que l'étude des phénomènes observés lors du bombardement des solides par différents ions constitue un puissant instrument de *diagnostic des surfaces*. Dans la catégorie de méthodes ioniques de diagnostic qui sont appliquées pour l'étude de la surface, notamment, de sa composition chimique, de sa structure cristalline, de l'orientation des atomes adsorbés, des imperfections dans la structure, etc., on range également la *diffusion des ions lents* ($E_i \approx 0{,}5$ à 10 keV) par des atomes superficiels et la *diffusion de Rutherford des ions rapides* ($E_i \approx 1$ à 2 MeV). Cette dernière méthode permet d'étudier des défauts ponctuels dans les monocristaux et même de déterminer la position des atomes d'impuretés dans le réseau par observation de la canalisation et du bloquage d'un faisceau d'ions rapides bien collimaté. Ces méthodes sont d'une portée pratique particulièrement grande de nos jours lorsque les faisceaux ioniques sont largement utilisés en technique électronique pour la réalisation de matériaux à propriétés déterminées à l'avance de la surface et de la couche superficielle au moyen d'un dopage, par *implantation d'ions*, des métaux, semi-conducteurs et diélectriques.

Emission ionique secondaire. — Un ion primaire qui frappe la surface peut céder son énergie cinétique à un atome de la cible. Si l'énergie transférée lors de la collision est supérieure au travail d'évaporation de l'atome et son impulsion est dirigée vers le vide, un tel atome peut quitter la surface. L'état de charge de la particule atomique ayant quitté la surface s'établit à une certaine distance x_{cr} à la surface lorsque l'échange d'électrons par effet tunnel entre le solide et la particule qui le quitte est pratiquement arrêté (v. fig.

10.62, *c*). Une partie d'atomes quittera la cible sous forme d'ions. On convient de donner à cette composante du flux secondaire de particules (se déplaçant à partir de la surface) le nom d'*émission iono-ionique secondaire* ou d'*émission ionique secondaire*.

Les ions éjectés lors de l'émission ionique secondaire peuvent être non seulement positifs mais également négatifs (lorsque l'affinité électronique χ_a de l'atome n'est pas nulle). Le coefficient d'émission ionique secondaire positive est désigné par K^+, celui d'émission négative, par K^-. Si la particule atomique quitte la surface à l'état neutre (atome, molécule ou cluster), on dit qu'il y a *pulvérisation cathodique*. Le coefficient de pulvérisation cathodique est désigné par K°. Le coefficient K^+ est le nombre n_{is}^+ d'ions positifs secondaires arrachés à la cible par le choc d'un ion incident:

$$K^+ = n_{is}^+/n_{ip}. \tag{10.191}$$

De même

$$K^- = n_{is}^-/n_{ip}. \tag{10.192}$$

Le coefficient de pulvérisation cathodique s'exprime par

$$K^\circ = n_a/n_{ip}. \tag{10.193}$$

Le phénomène d'émission ionique secondaire est extrêmement sensible à la pureté de la surface à étudier. Les spectres de masse de l'émission ionique secondaire par une surface insuffisamment propre comportent un grand nombre de pics correspondant tant aux ions du matériau de base qu'à ceux des différentes impuretés. Pour de telles surfaces, les coefficients K^+ et K^- ne dépassent généralement pas 10 %. Lorsque l'énergie E_{ip} de l'ion primaire augmente, les coefficients K^+ et K^- croissent d'abord très rapidement (jusqu'à $E_{ip} \sim$ $\sim$ 10 keV) pour ne subir ensuite qu'une très faible variation. L'allure de la courbe $K^\pm (E_{ip})$ est différente pour diverses combinaisons d'ions primaires et de produits de pulvérisation.

Le spectre énergétique $N(E_{is})$ des ions arrachés a la forme d'une courbe en cloche avec l'énergie E_{is} la plus probable égale à quelques électrons-volts. La « queue » de la distribution s'étend dans la région d'énergies correspondant à plusieurs dizaines d'électrons-volts. Dans les cibles monocristallines, la distribution des ions secondaires selon les angles de sortie ϑ reflète l'anisotropie des cristaux étudiés, alors que pour les surfaces amorphes et polycristallines, elle se détermine par une loi cosinusoïdale. Lorsque l'angle d'incidence φ augmente, les coefficients K^+ croissent. Dans le cas du bombardement d'une surface par des ions moléculaires A_nB_m, le coefficient d'émission ionique secondaire est $K = nK_A + mK_B$ (K_A et K_B étant les coefficients d'émission ionique secondaire des ions atomiques A et B pour des vitesses v_A et v_B égales à la vitesse v_{AB} de l'ion moléculaire).

L'étude de la diffusion du faisceau d'ions primaires a montré que même dans les cibles polycristallines ces ions sont distribués

selon les angles de sortie au voisinage de la direction de réflexion spéculaire (fig. 10.64). Lorsque l'énergie E_{ip} de l'ion primaire est supérieure à plusieurs kiloélectrons-volts, la diffusion aux grands angles des ions a le caractère de collisions élastiques bipartielles similaires à une collision élastique des billes de masses M_a et M_i. Ceci signifie que les ions primaires diffusent par des atomes distincts, presque libres, du solide. Une telle façon de raisonner est parfaitement justifiée lorsque les énergies E_{ip} sont beaucoup plus grandes que les énergies de liaison des atomes dans le solide. Dans ces conditions, on peut également négliger l'excitation des couches électroniques des particules entrant en collisions de même que les vitesses d'agitation thermique des atomes de la cible, c'est-à-dire considérer ces atomes comme immobiles. Compte tenu de ce qui précède, écrivons les lois de conservation de l'énergie et de l'impulsion pour la collision d'un ion avec un atome à la surface d'un solide (fig. 10.64) :

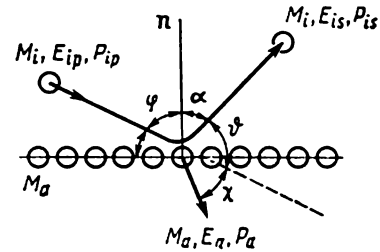


Fig. 10.64

$$E_{ip} = E_{is} + E_a, \tag{10.194}$$

$$p_{is} \cos \vartheta + p_a \cos \chi = p_{ip}, \tag{10.195}$$

$$p_{is} \sin \vartheta = p_a \sin \chi, \tag{10.196}$$

où E_{ip}, E_{is}, p_{ip} et p_{is} sont respectivement les énergies et les impulsions de l'ion avant et après la collision ; E_a et p_a, l'énergie et l'impulsion de l'atome de recul ; ϑ, est l'angle de diffusion ; χ, l'angle de sortie de l'atome de recul.

Désignons par μ le rapport M_a/M_i et bornons-nous à considérer seulement la diffusion pour $\mu > 1$ (le cas de $\mu < 1$ se rencontre rarement en pratique). Si l'on élimine les quantités inconnues E_a, $\cos \chi$ et $\sin \chi$ entre les expressions (10.194) à (10.196), on peut trouver l'énergie de l'ion diffusé

$$E_{is} = E_{ip} (1 + \mu)^{-2} [\cos \vartheta + (\mu^2 - \sin^2 \vartheta)^{1/2}]^2. \tag{10.197}$$

On voit que l'énergie d'une particule diffusée se détermine entièrement par l'angle de diffusion ϑ et le rapport des masses μ [1]. L'énergie de l'atome de recul est égale à

$$E_a = 4\mu E_{ip} (1 + \mu)^{-2} \cos^2 \chi \tag{10.198}$$

[1] Pour $\mu < 1$, on doit, dans la formule (10.197), mettre deux signes ($\pm$) devant la seconde parenthèse (c'est-à-dire devant la racine). Dans ce cas E_{is} prendra deux valeurs pour une valeur donnée de l'angle ϑ.

pour $\chi \leqslant 90°$. Pour $\vartheta = 90°$ (l'angle d'incidence $\varphi = 45°$ est égal à l'angle de réflexion α), la formule (10.197) se ramène à une relation simple

$$E_{is} = E_{ip} \frac{M_a - M_i}{M_a + M_i}. \qquad (10.199)$$

La mesure de l'énergie des particules diffusées à un certain angle ϑ permet de déterminer de façon univoque la masse des particules qui ont participé à la collision et donc d'obtenir des renseignements sur des éléments entrant dans la composition de la surface. Dans les expériences, on obtient au lieu des pics en delta d'énergie E_{is} déterminée, des maximums plus ou moins flous sur un certain fond continu, ce qui s'explique par des collisions inélastiques et des collisions multiples (bipartielles successives) entre les particules.

Pour élever le pouvoir de résolution de cette méthode de détermination de la composition chimique de la surface il convient de choisir des ions dont les masses diffèrent peu de celles des atomes à étudier. Si l'on mesure la distribution des ions selon l'énergie pour des valeurs différentes des angles de diffusion ou d'incidence, cette méthode permet d'obtenir une information sur la disposition relative des atomes sur la surface (les atomes superficiels peuvent être « mis sous écran » par des particules étrangères se trouvant sur la couche supérieure des atomes du support ou entrant dans sa composition). Cette méthode est sans doute la plus « superficielle » de toutes les méthodes appliquées pour la détermination de la composition chimique de la substance. Sa sensibilité est d'environ 0,1 % de revêtement monocouche.

Pulvérisation cathodique. — Pour la première fois ce phénomène a été mis en évidence dans des tubes à décharge gazeuse dont les parois en verre portaient un dépôt de substance constituant la cathode. L'aspect extérieur de la cathode était lui aussi modifié par suite de la pulvérisation cathodique lors du bombardement de sa surface par des ions positifs provenant du plasma à décharge gazeuse. De nos jours, la pulvérisation cathodique est largement utilisée en technique électronique pour le nettoyage et le décapage ionique de la surface des solides dans des installations à vide très poussé. Ce phénomène joue également un rôle important dans le fonctionnement des pompes ioniques et des propulseurs ioniques; il est impossible, sans en tenir compte, de concevoir des installations pour la réalisation de la réaction de fusion contrôlée, des enveloppes pour des vaisseaux cosmiques largables, etc.

L'émission ionique secondaire que nous venons de considérer ne constitue qu'une petite partie (généralement près de 1 %) du flux total de particules atomiques résultant du bombardement ionique des solides. La plus grande partie de particules secondaires est constituée par des particules à l'état neutre. Le coefficient de pulvérisation cathodique s'exprime par le nombre d'atomes arrachés

par le choc d'un ion incident:

$$K^\circ = \frac{n_a}{n_i} = \frac{\Delta M/M_a}{i_{ip}t/e}, \tag{10.200}$$

où ΔM est la masse de la substance pulvérisée; M_a, la masse de l'atome; i_{ip}, le courant d'ions primaires; t, le temps de bombardement.

Parfois le coefficient K° est exprimé en grammes par coulomb. En désignant cette quantité par $(K^\circ)'$, on obtient

$$(K^\circ)' = \frac{\Delta M}{i_{ip}t} = K^\circ \frac{M_a}{e}. \tag{10.201}$$

La détermination de i_{ip} de la décharge est rendue difficile du fait que les ions venant frapper la cathode peuvent être non seulement à une charge mais également à charges multiples. En outre, il faut tenir compte de l'émission iono-électronique par la surface de la cathode, c'est-à-dire connaître le coefficient γ de cette émission, ou bloquer, lors de la mesure de i_{ip}, le courant d'électrons secondaires à l'aide, par exemple, d'un champ magnétique.

Des mesures plus précises des caractéristiques de la pulvérisation cathodique peuvent être réalisées en soumettant la cathode au bombardement par un faisceau d'ions suffisamment monocinétique et bien concentré. Dans les expériences les plus précises on procède au triage du faisceau d'ions suivant les masses. Pour mesurer la valeur de $n_a = \Delta M/M_a$ on peut déterminer les pertes de masse de la cathode en la pesant avant et après le bombardement. Cette méthode pourtant est très grossière, car ΔM est généralement très inférieure à la masse de la cible. Des mesures plus précises de n_a sont celles dans lesquelles on détermine la variation de la masse ou d'une autre caractéristique quelconque du collecteur d'atomes pulvérisés (méthode « d'atomes marqués », mesure de la conductivité ou de la transparence optique des couches de dépôt, mesure de la fréquence d'oscillations d'une plaquette de quartz, analyse par activation et autres). Or, même dans ce cas on ne saurait obtenir une haute précision dans la mesure de n_a à cause de l'indétermination sur le coefficient d'adhésion des atomes pulvérisés au matériau du collecteur. Pour pouvoir mesurer n_a on peut faire passer les atomes neutres à un état excité ou ionisé, en utilisant à cet effet un faisceau électronique. Les atomes excités émettent un rayonnement lumineux qui est enregistré par un spectromètre optique. L'intensité des raies spectrales est proportionnelle à n_a. La sensibilité de la méthode spectroscopique atteint 10^{-4} atomes par ion. Dans le cas de l'ionisation des atomes pulvérisés le coefficient K° est mesuré par les mêmes méthodes que les coefficients K^+ et K^- lors de l'émission ionique secondaire. Les mesures ont montré que le coefficient K° dépend de la nature et de l'état de la surface pulvérisée, de l'espèce des ions utilisés pour le bombardement ainsi que de leur énergie E_{ip} et de

l'angle d'incidence φ sur la surface de la cible. Dans la région de faibles valeurs de E_{ip}

$$K^{\circ} = C\,(E_{ip} - E_{ip}^{*})^{2}, \qquad (10.202)$$

où C est une constante; E_{ip}^{*}, le seuil d'énergie de pulvérisation cathodique.

Pour les métaux $E_{ip}^{*} \leqslant 30$ eV. Lorsque $E_{ip} \gtrsim 1$ keV, le coefficient $K^{\circ} \sim E_{ip}^{1/2}$ ou $\ln E_{ip}$. Si $E_{ip} \approx 20$ à 25 keV, la courbe $K^{\circ}(E_{ip})$ présente un maximum aplati suivi d'une décroissance de la pulvérisation cathodique suivant une loi $K^{\circ} \backsim \ln E_{ip}^{*}/E_{ip}$. Si la surface de métal est protégée par un film d'oxydes, le coefficient de pulvérisation cathodique diminue d'un ou deux ordres de grandeur. Les valeurs du coefficient K° sont les plus élevées pour des cibles ayant une structure cristalline cubique à faces centrées et les plus faibles pour des cibles à réseau hexagonal et du type diamant. Pour une énergie E_{ip} supérieure à plusieurs kiloélectrons-volts, le coefficient K° croît en même temps que la masse des ions de bombardement. Le coefficient K° croît également avec le nombre atomique Z de l'ion de bombardement dans les limites d'une même période du Tableau périodique de Mendéléev (fig. 10.65). Les courbes $K^{\circ}(Z)$ représentées sur cette figure sont construites pour des cibles en Ta, Cu et Ag pour $E_{ip} = 30$ keV.

A $T < 1000$ K, le coefficient K° est pratiquement indépendant de la température de la cible. A $T > 1000$ K, il varie avec la température. La variation $K^{\circ}(\varphi)$ est nettement différente pour divers métaux (faible pour Au, Ag, Cu, Pt, moyenne pour Ni et W et très forte pour Fe, Ta et Mo). La variation $K^{\circ}(\varphi)$ pour les différentes faces d'un monocristal a un caractère non monotone, ce qui s'explique par la canalisation des ions dans des directions à structure plus compacte des atomes (directions à faibles valeurs des indices de Miller).

Les énergies E_a des atomes pulvérisées vont de 5 à 30 eV, c'est-à-dire sont beaucoup plus grandes que l'énergie thermique kT, T étant la température de la cible. Lorsque l'énergie du faisceau d'ions primaires augmente, E_a accuse une légère croissance.

La variation de K° en fonction de l'angle d'observation ϑ s'écarte de la loi cosinusoïdale même pour des cibles polycristallines. Dans les monocristaux, la distribution des atomes selon les directions de sortie est fortement anisotrope, car le coefficient K° dépend de façon substantielle de la direction cristallographique. Pour les cibles monocristallines les taches déposées sur les parois ont la forme d'ornements symétriques (*taches de Wener*). L'analyse des taches de Wener montre que les directions de plus grande pulvérisation se confondent avec les directions cristallographiques dans lesquelles les structures sont les plus compactes. La fig. 10.66 montre les ornements pour la face (100) du cuivre bombardée par les ions Ne (*a*), Ar (*b*), Kr (*c*) et Xe (*d*). Dans ce cas, on observe sur la surface de la face du

monocristal constituant la cathode un relief caractéristique de l'attaque ionique comportant des creux et des saillies. Les taches de Wener s'observent non seulement dans la pulvérisation cathodique par

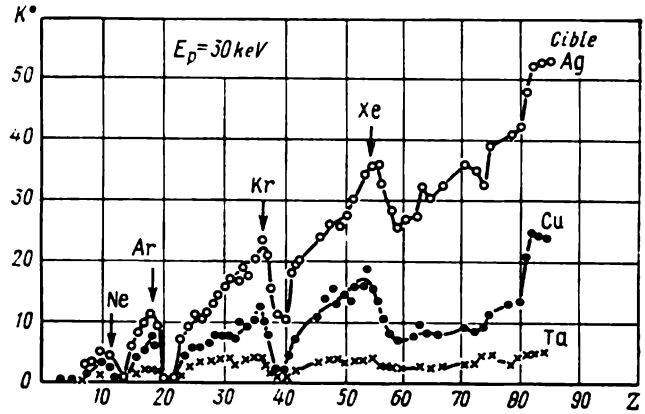


Fig. 10.65

réflexion mais également dans celle par transmission des ions rapides à travers une feuille métallique monocristalline.

La variation du coefficient de pulvérisation cathodique en fonction de l'angle d'incidence de l'ion frappant la surface d'un mono-

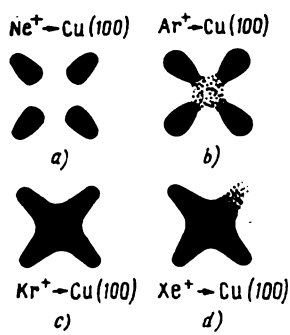


Fig. 10.66

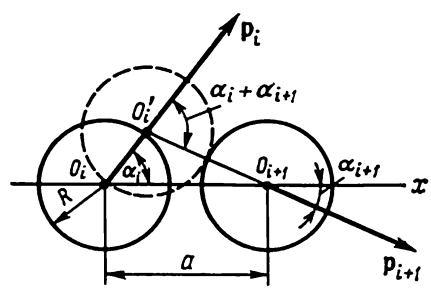


Fig. 10.67

cristal s'explique par l'existence d'une sorte de focalisation lors de la transmission de l'impulsion et de l'énergie le long des lignes atomiques les plus compactes. Considérons un modèle de la ligne constituée d'atomes identiques (que nous assimilerons à des billes solides de rayon R) équidistants de a l'un de l'autre. Supposons que la bille dont le centre est au point O_i sur l'axe des x reçoive de la part d'un ion primaire une impulsion p_i dirigée sous un angle α_i

par rapport à l'axe de la ligne d'atomes (fig. 10.67). A l'instant où le centre de cette bille se trouvera au point O'_i, le i-ième atome entrera en collision avec le $(i+1)$-ième atome. Ce dernier recevra une impulsion p_{i+1} orientée le long de la ligne O'_iO_{i+1} faisant un angle α_{i+1} avec l'axe des x. La longueur du tronçon O'_iO_{i+1} est égale à $2R$. Comme il est facile de le constater sur la fig. 10.67,

$$\frac{\sin(\alpha_i+\alpha_{i+1})}{\sin\alpha_i}=\frac{a}{2R} \tag{10.203}$$

ou encore, pour de faibles valeurs de α,

$$\frac{\alpha_{i+1}}{\alpha_i}\approx\frac{a}{2R}-1. \tag{10.204}$$

Il résulte de l'expression (10.203) que $\alpha_i=\alpha_{i+1}$ pour $\alpha_i^*=$ $=\arccos(a/4R)$. Pour réaliser les conditions de focalisation il faut satisfaire à l'inégalité $a<4R$. Si $\alpha_i<\alpha_i^*$, $\alpha_{i+1}<\alpha_i$. Ceci signifie qu'une suite de collisions successives dans une telle ligne d'atomes fait approcher la direction de l'impulsion transférée de l'axe de la ligne d'atomes. Lorsque le nombre d'atomes N dans la ligne est grand, $\alpha_{i+N}\to 0$, c'est-à-dire que le choc se rapproche d'un choc central dans lequel l'énergie et l'impulsion sont transférées en totalité d'un atome à un autre comme ceci résulte des lois de conservation de l'impulsion et de l'énergie:

$$(p_{i+1}/p_i)=\cos(\alpha_i+\alpha_{i+1}), \tag{10.205}$$

$$(E_{i+1}/E_i)=\cos^2(\alpha_i+\alpha_{i+1}). \tag{10.206}$$

Dans le cas où $\alpha_i>\alpha_i^*$, la focalisation lors de la transmission de l'impulsion n'a pas lieu $(\alpha_{i+1}>\alpha_i)$.

Plus la disposition des atomes dans la ligne est compacte, plus l'angle α_i^* est grand, c'est-à-dire que la focalisation peut se produire pour des valeurs plus grandes des angles α_i de collision d'une particule primaire avec la ligne d'atomes. La propagation de l'impulsion et le transfert d'énergie le long d'une ligne d'atomes dans le cas où la condition de focalisation $(\alpha_i<\alpha_i^*)$ est réalisée s'appelle *propagation d'un focuson*. De ce qui précède nous pouvons conclure que dans des lignes d'atomes peu compactes les focusons ne peuvent pas se propager. Les directions les plus probables de propagation de focusons sont des directions cristallographiques $[u\ v\ w]$ à faibles valeurs des indices. Dans un réseau cubique à faces centrées ce sont les directions [110], [100], [112] et [111]. Un focuson transmet efficacement l'impulsion et une partie importante de l'énergie, « par relais », à l'atome extrême se trouvant sur la surface qui peut quitter la cible dans une direction déterminée constituant le prolongement de la direction cristallographique $[uvw]$. C'est ce qui explique l'anisotropie du phénomène de pulvérisation cathodique des monocristaux, en particulier, le dépôt des atomes pulvérisés sous forme des taches de Wener (v. fig. 10.64).

Canalisation et blocage des ions dans les monocristaux. — L'arrangement parfaitement symétrique et périodique des atomes dans un monocristal non seulement prédétermine l'anisotropie lors de la propagation des excitations quasi élastiques, c'est-à-dire des focusons, mais influe également sur la propagation des ions primaires dans le cristal. Il est apparu que ces ions ont eux aussi la propriété de se propager de préférence le long de canaux situés entre les lignes d'atomes les plus compactes. Une telle propagation devient possible si l'ion entre dans un canal sous un certain angle glissant φ par rapport à la ligne d'atomes non supérieur à une certaine valeur critique φ_{cr} (trajectoire *1* de la fig. 10.68). On dit que dans ce cas il y a *canalisation* de l'ion dans le cristal. Pour $\varphi > \varphi_{cr}$, la trajectoire de l'ion passe trop près des nœuds du réseau dans lesquels sont situés

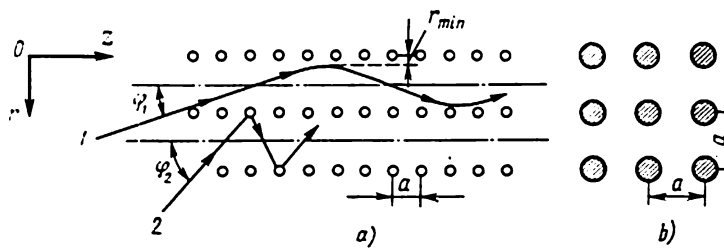


Fig. 10.68

les atomes (trajectoire *2* de la fig. 10.68). De tels ions ne peuvent pas se propager dans le cristal par suite d'une forte diffusion (*effet de blocage* ou *effet d'ombres*).

Les effets de canalisation et de blocage peuvent se décrire comme un mouvement classique de l'ion suivant une certaine trajectoire étant donné que pour des énergies habituelles ($E_{ip} \gtrsim 10$ keV) la longueur d'onde de de Broglie associée à un ion

$$\lambda_i = h/(2M_iE_{ip})^{1/2} \qquad (10.207)$$

ne dépasse pas 10^{-4} nm, c'est-à-dire qu'elle est beaucoup plus petite que la largeur de canal et la distance a entre les atomes [1]. On peut montrer que la valeur critique de l'angle de capture de l'ion par le canal, où il est soumis à une certaine force de rectification qui le déplace vers l'axe du canal, s'exprime par

$$\varphi_{cr} = \left(\frac{2e^2Z_iZ_a}{E_{ip}a}\right)^{1/2}. \qquad (10.208)$$

Ici, eZ_i est la charge du noyau de l'ion ; eZ_a, la charge du noyau de l'atome dans la ligne ; E_{ip}, l'énergie de l'ion.

[1] Pour des électrons et des positrons de petite ou moyenne énergie, la longueur d'onde de de Broglie est de l'ordre de grandeur de la largeur du canal. C'est pourquoi l'effet tunnel entre les canaux rend la canalisation impossible.

Les valeurs calculées de φ_{cr} sont en bon accord avec les valeurs obtenues dans les expériences sur la canalisation des particules. La fig. 10.69 montre la variation du courant d'ions (protons, E_{ip} = = 50 keV) ayant traversé un monocristal d'or. En faisant tourner le cristal autour de l'axe [111] perpendiculaire à la surface, on peut, sans modifier l'épaisseur du cristal traversé par les ions, faire varier l'orientation mutuelle du faisceau et du réseau. On voit que le courant i_{is} accuse une brusque croissance à des instants où la direction du faisceau se confond successivement avec des lignes d'atomes les plus compactes [110].

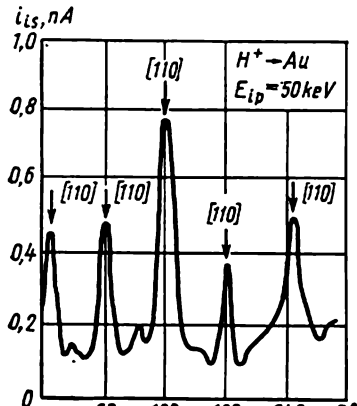


Fig. 10.69

La fig. 10.70 montre des courbes caractérisant la profondeur de pénétration L_{eff} des ions Kr^{85} d'énergie E_{ip} = 40 keV dans un cristal d'aluminium et une couche amorphe de Al_2O_3 en cas de la modification de l'orientation de la cible dans la direction d'incidence des ions. On voit que les parcours des ions sont maximales au voisinage des directions de canalisation. Ceci est lié à des pertes inélastiques plus faibles, car, premièrement, les ions pris dans le canal

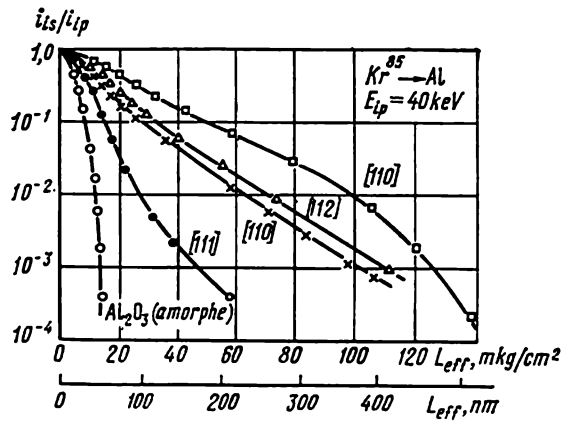


Fig. 10.70

subissent moins de collisions fortes avec les atomes du réseau et, deuxièmement, les trajectoires de l'ion se déplaçant dans un canal sont plus voisines d'une droite que les trajectoires de toute autre particule animée dans le cristal d'un mouvement désordonné en

zigzag. La fig. 10.71 illustre clairement l'effet d'ombres lors de la réflexion des protons sur un monocristal d'or. Les bandes sombres correspondant aux lignes d'intersection des plans cristallographiques avec l'écran fluorescent indiquent l'affaiblissement de l'intensité du faisceau d'ions réfléchis par suite de l'effet de blocage des ions

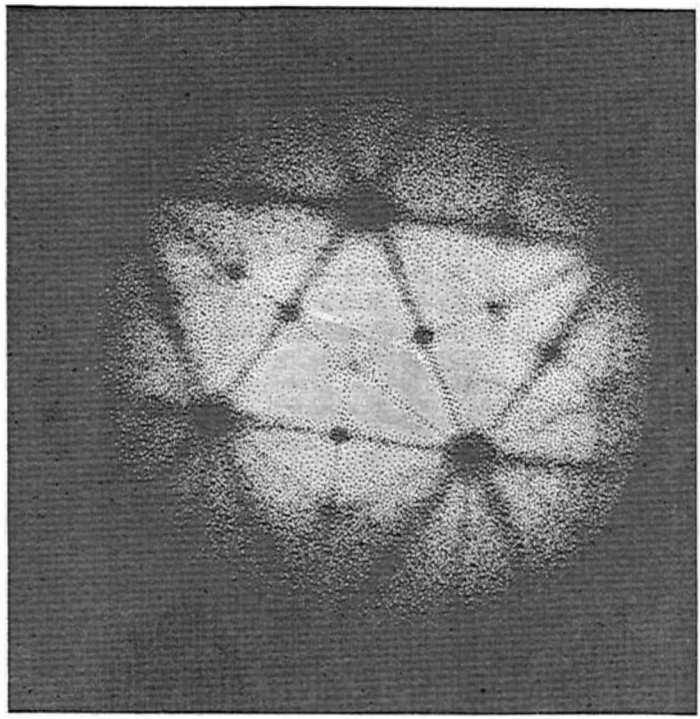


Fig. 10.71

sortant par les plans atomiques. Les endroits d'intersection des lignes sombres sont des points d'intersection avec l'écran des axes cristallographiques ayant différentes valeurs de [*uvw*]. De tels *protonogrammes* permettent de détecter la position des défauts dans la structure cristalline, car la présence de défauts conduit à la suppression de l'effet d'ombres, c'est-à-dire augmente l'intensité du faisceau diffusé dans la direction où s'observait un ombre.

Emission iono-électronique potentielle. — Passons maintenant à l'étude des phénomènes qui s'observent lors des *interactions inélastiques* entre les ions et les atomes d'un solide. Il est évident que de telles interactions n'ont lieu que pour des collisions proches des particules, c'est-à-dire pour de faibles distances d'impact. Considé-

rons d'abord le phénomène d'*émission iono-électronique potentielle* caractérisée par un coefficient

$$\gamma_p = n_e/n_i = i_e/i_{ip}, \tag{10.209}$$

où i_e est le courant d'électrons émis par la cible ; i_{ip}, le courant d'ions frappant la cible.

Si les électrons sont émis sous l'action d'ions à charges multiples eZ', on a

$$\gamma_p = Z' \, (i_e/i_{ip}). \tag{10.210}$$

Le phénomène d'émission iono-électronique potentielle a été découvert par Penning (1928). Il a été établi qu'une telle émission a lieu seulement à condition que

$$V_i \geqslant 2\varphi, \tag{10.211}$$

où V_i est le potentiel d'ionisation de l'atome frappant la cible ; $e\varphi$, le travail de sortie de la cible.

En effet, un électron ne peut être arraché à un solide grâce à l'énergie potentielle emmagasinée dans un ion frappant la cible (fig. 10.72,

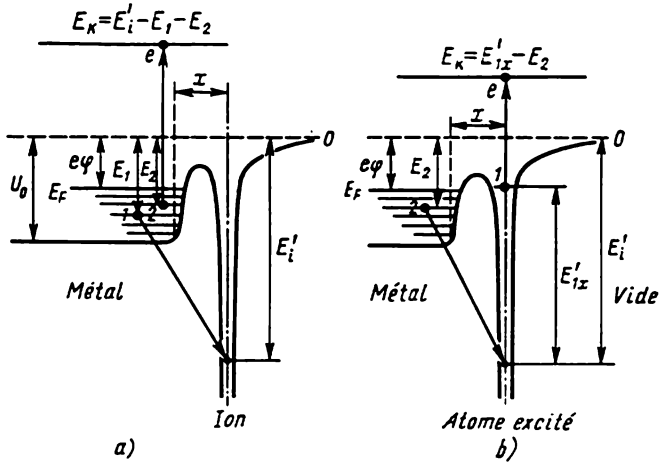


Fig. 10.72

a) ou dans un atome excité (fig. 10.72, *b*) que si certaines conditions énergétiques sont réalisées. Dans le cas d'un ion positif il se peut que cet ion subisse une neutralisation Auger lorsque l'électron *1* neutralise l'ion et l'énergie $E_i' - E_1$ qui s'en dégage est transférée à l'électron *2*. L'énergie cinétique de cet électron dans le vide est $E_c = E_i' - E_1 - E_2$. Puisque lors de l'émission d'électrons dans le vide $E_c = m_e v_c^2/2 \geqslant 0$, il en résulte que $E_1 + E_2 \leqslant E_i'$. Si la température du corps est voisine du zéro, $E_i' \leqslant -e\varphi$ et $E_2 \leqslant -e\varphi$. En tenant compte de ce que $E_i' = -eV_i'$, on obtient la condition (10.211).

Par conséquent, la valeur maximale de l'énergie d'un électron lors de l'émission iono-électronique dans le cas de la neutralisation Auger des ions a pour expression

$$(m_e v_e^2/2)_{\max} = e\,(V_i' - 2\varphi). \qquad (10.212)$$

Dans le cas de la désactivation Auger d'un atome excité [1], l'énergie maximale de l'électron est égale à $E_{1x}' - e\varphi$.

L'expérience confirme que les électrons d'émission iono-électronique potentielle se caractérisent par un spectre continu dans l'intervalle

$$0 \leqslant (m_e v_e^2/2) \leqslant e\,(V_i - 2\varphi). \qquad (10.213)$$

Les potentiels d'ionisation les plus élevés sont ceux des atomes de gaz inertes (He, Ne, Ar, Xe). Les valeurs de V_i sont également grandes pour les atomes de Zn et Cd (v. Tableau 6.7). Ce sont les ions de ces métaux ainsi que les ions H_2^+, N_2^+, O_2^+ et certains autres que l'on utilise généralement dans les expériences sur l'émission iono-électronique potentielle. Le coefficient γ_p n'excède pas en règle générale 30 %. En première approximation, le coefficient γ_p ne dépend pas de l'énergie cinétique des ions [2] et varie à peu près linéairement en fonction du carré de la différence $(V_i - 2\varphi)$. Pour une augmentation considérable de V_i (par exemple, lorsqu'on passe à des ions à charges multiples), la vitesse de croissance de γ_p diminue. Le coefficient γ_p obtenu avec des ions moléculaires est plus faible que celui assuré par des ions atomiques pour des valeurs voisines de V_i. Le coefficient γ_p dépend de la densité d'états dans la bande de conduction au voisinage du niveau de Fermi : il croît avec la densité de ces états.

On observe aussi une variation de γ_p en fonction de la température. Cette variation est particulièrement marquée dans le cas où $(V_i - 2\varphi) \approx 0$. L'émission iono-électronique à partir des cibles semi-conductrices (Si, Ge, GaAs) ne diffère pas de façon substantielle de l'émission analogue par les métaux. Dans des diélectriques, il est difficile de séparer l'arrachement par énergie potentielle de celui par énergie cinétique. Ceci tient, à ce qu'il paraît, à un rapprochement plus poussé des partenaires lors de la neutralisation Auger et donc à une forte variation du coefficient d'émission électronique γ_p en fonction de l'énergie des ions primaires. La distribution selon l'éner-

---

[1] La probabilité de transitions avec émission de quanta est faible, car le temps de vie caractéristique d'un atome excité par rapport à une transition radiative est généralement de l'ordre de 10^{-8} s. Le temps d'interaction d'une particule atomique avec la surface est de plusieurs ordres de grandeur inférieur à cette valeur.

[2] La faible variation de la fonction $\gamma_p\,(E_{ip})$ s'explique par le déplacement des niveaux d'énergie de l'ion (ou de l'atome) lorsque la distance x de la particule atomique à la surface varie à l'instant de neutralisation. Il est évident que la vitesse de variation de x dépend de E_{ip}. Remarquons que $eV_i'(x) \to eV_i$ lorsque $x \to \infty$.

gie $N(E_{es})$ des électrons arrachés par les ions lors de l'émission iono-électronique potentielle fournit une information sur la densité d'états dans la partie remplie de la bande de conduction d'un métal ou dans la bande de valence d'un semi-conducteur.

C'est sur la mesure de $N(E_{es})$ et son traitement mathématique qu'est basée une méthode d'étude de la structure énergétique des surfaces de solides qui a été proposée en 1962 et appelée *spectroscopie par neutralisation ionique*.

Emission iono-électronique cinétique. — Pour de faibles valeurs de E_{ip} (de l'ordre de quelques kiloélectrons-volts), le coefficient d'émission iono-électronique cinétique γ_c croît linéairement avec E_{ip} :

$$\gamma_c = C\,(E_{ip} - E^*_{ip}), \qquad (10.214)$$

où C est une constante ; E^*_{ip}, le seuil d'émission iono-électronique cinétique.

Pour des métaux propres $C \lesssim 0{,}2$ électron/ion par 1 keV. Dans un intervalle de l'ordre de quelques dizaines de kiloélectrons-volts, la fonction $\gamma_c(E_{ip})$ croît plus lentement, à peu près proportionnellement à $E_{ip}^{1/2}$, c'est-à-dire proportionnellement à la vitesse v_{ip} de l'ion. Dans le domaine des valeurs encore plus élevées de E_{ip} (pour les protons à $E_{ip} \approx 125$ keV), la courbe $\gamma_c(E_{ip})$ comporte un maximum après lequel le coefficient commence à décroître du fait d'une plus grande pénétration des ions à l'intérieur de la cible et donc d'une diminution de la probabilité de sortie des électrons internes excités.

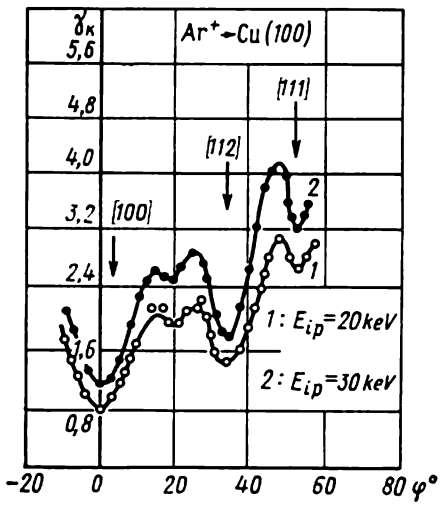


Fig. 10.73

Pour des métaux propres les valeurs maximales de γ_c atteignent 1 à 2 électron/ion (pour les ions d'hydrogène). Pour des ions plus lourds, le coefficient γ_c peut s'élever à 10 ou 15. Pour les semi-conducteurs et les diélectriques, l'allure de la fonction $\gamma_c(E_{ip})$ est la même que celle pour les métaux, mais les valeurs maximales de γ_c sont plus grandes. La distribution des électrons selon l'énergie $N(E_{es})$ est dans le cas de l'émission iono-électronique cinétique voisine de la distribution maxwellienne avec une température du gaz d'électrons chauds atteignant plusieurs dizaines de milliers de degrés. La statistique des actes élémentaires de cette émission diffère quelque peu de la distribution de Poisson. La variation de γ_c en

fonction de l'angle d'incidence φ des ions frappant une face donnée du monocristal a un caractère non monotone (fig. 10.73). Cette figure montre les courbes $\gamma_c(\varphi)$ pour une face (100) de cuivre bombardée par des ions d'argon d'énergie de 20 à 30 keV. Le coefficient γ_c est minimal pour les directions cristallographiques qui sont les plus transparentes aux ions (effet de canalisation). De telles dépendances sont obtenues pour tous les corps monocristallins (métaux, semiconducteurs et diélectriques). Une élévation de la température de la cible qui augmente l'amplitude d'oscillations des atomes et le passage de la couche superficielle à l'état amorphe par suite d'un bombardement ionique intense et prolongé conduisent à l'aplatissement de la structure fine des courbes $\gamma_c(\varphi)$.

Lorsque les cibles sont bombardées par des ions moléculaires $(AB)^+$, le coefficient d'émission considérée s'exprime par

$$\gamma_c(AB)^+ = \gamma_c(A^+) + \gamma_c(B^+), \qquad (10.215)$$

où $\gamma_c(A^+)$ et $\gamma_c(B^+)$ sont les coefficients d'émission iono-électronique pour des vitesses des ions atomiques A^+ et B^+ égales à la vitesse de l'ion moléculaire.

La théorie de l'émission iono-électronique cinétique est fondée sur le mécanisme de la transformation d'une partie de l'énergie cinétique E_{ip} d'un ion primaire en énergie d'excitation des électrons du solide lorsque cet ion entre en collision avec un atome de la cible. Lorsque les noyaux se rapprochent à une petite distance, il se forme un système quasi moléculaire constitué de deux particules atomiques. Les particules entrant en collision dans une telle quasi-molécule échangent des électrons, cet échange s'accompagnant de la transmission de l'énergie et de l'impulsion aux électrons des atomes. Il en résulte un échauffement des électrons du système considéré. De ce fait, les électrons des bandes remplies du solide peuvent être excités vers des niveaux supérieurs avec la formation de trous aux niveaux inférieurs. Dans la seconde étape de ce processus, c'est-à-dire lors de la recombinaison des électrons et des trous, il se dégage une énergie qui est transmise par le processus Auger (v. fig. 10.49) à un des électrons de la bande de conduction, de la bande de valence ou des autres bandes plus profondes. Si des relations énergétiques bien déterminées sont réalisées, cet électron sera émis dans le vide. L'étude théorique de l'émission iono-électronique cinétique permet également de comprendre l'origine de son énergie de seuil E^*_{ip} et l'apparition dans le spectre $N(E_{es})$ d'électrons possédant des énergies caractéristiques tant de la substance bombardée que de l'ion incident. Ces groupes sont dus, à ce qu'il paraît, à la création d'électrons Auger (*spectroscopie ionique Auger*).

Le seuil d'apparition d'électrons lors de l'émission iono-électronique cinétique s'explique par le fait que pour chaque substance il existe une énergie minimale caractéristique qui doit être fournie pour faire passer un électron du haut de la bande de valence à des

niveaux libres de la bande de conduction situés au-dessus du niveau de Fermi. L'excitation des électrons par les ions dans la bande de conduction et la formation de trous dans la bande de valence qui en résulte est à l'origine de deux autres phénomènes qui ne sont pas directement liés à l'émission d'électrons dans le vide. Le bombardement ionique des semi-conducteurs et des diélectriques peut donner lieu à une augmentation de leur conductivité (*conduction par radiation* ou *induite*) ainsi qu'à la luminescence de la cible (*ionoluminescence*).

CHAPITRE 11

PHÉNOMÈNES ÉLECTRIQUES DANS LES GAZ

§ 11.1. Apparition et disparition de particules chargées dans un gaz

Apparition de charges électriques dans un gaz. — Le processus de passage d'un courant électrique dans un milieu gazeux est appelé *décharge électrique dans un gaz*. Les phénomènes élémentaires qui déterminent le passage d'un courant électrique dans un gaz font intervenir des particules microscopiques différentes: électrons, ions positifs et négatifs, atomes et molécules neutres, ainsi que des quanta de rayonnement électromagnétique.

Les conditions de passage d'un courant à travers l'intervalle de décharge se déterminent également par toute une série de paramètres extérieurs tels que la configuration, les dimensions, la conductivité, les propriétés émissives des électrodes et des parois du récipient contenant le gaz, la pression et la composition du gaz, la fréquence d'un champ extérieur, l'intensité de courant, etc. Les propriétés du milieu dans lequel s'effectue la décharge sont anisotropes. Tout ceci rend difficile l'établissement d'une théorie unitaire rigoureuse de la décharge gazeuse. La théorie de la décharge repose pour une large part sur des calculs approchés et des relations empiriques bien que pour certaines conditions concrètes on ait obtenu des lois quantitatives.

Le gaz est un bon diélectrique, cependant, lorsqu'il est soumis à l'action de champs extérieurs suffisamment intenses, sa conductivité s'accroît brusquement par suite de l'augmentation de la concentration des particules chargées. Les charges électriques peuvent prendre naissance au sein du milieu gazeux lui-même par suite des actes élémentaires d'interaction (collisions) des particules ainsi que par suite de toutes les sortes d'émission à partir des électrodes et des parois du récipient, siège de la décharge. L'émission de particules chargées par la surface de solides étant examinée au chap. 10, nous ne nous arrêterons maintenant que sur les processus de collisions entre les particules dans le gaz qui conduisent à l'excitation et à l'ionisation des atomes ou des molécules.

Pour de faibles énergies des particules interagissantes ne sont possibles que des *collisions élastiques* quand l'énergie cinétique totale

des particules reste inchangée. Lorsque l'énergie augmente, il apparaît une plus grande probabilité de collisions dans lesquelles une certaine partie de l'énergie cinétique passe dans l'énergie interne des particules (*collision inélastique de première espèce*). Un passage inverse est également possible lorsque l'énergie cinétique totale des particules entrant en collision augmente au détriment de leur énergie interne (*collision inélastique de deuxième espèce*). Un atome passera à un état excité si son énergie interne augmente par suite d'une collision inélastique d'au moins de eV_1, où V_1 est le premier potentiel d'excitation de l'atome. Si l'énergie transférée à l'atome est supérieure à l'énergie d'ionisation eV_i (V_i étant le potentiel d'ionisation), un des électrons de valence peut se libérer de l'atome qui devient alors un ion positif. Une valeur suffisamment grande de l'énergie acquise par l'atome peut donner lieu à la production d'ions non seulement à charge unique mais également à charges multiples. La probabilité d'actes d'excitation ou d'ionisation se caractérise par la *section efficace* de choc.

La notion de sections efficaces est étudiée dans la théorie cinétique des gaz où l'on détermine la probabilité de différentes formes d'interactions des particules.

Si un flux de particules de concentration n traverse une couche de gaz de section unité, les actes d'interaction conduisant à la diffusion des particules de ce flux font décroître leur concentration sur un parcours dx d'une quantité $|dn|$ proportionnelle à n, à dx et à la concentration N_0 des atomes de gaz :

$$dn = -\sigma n(x) N_0 dx. \tag{11.1}$$

Le signe « — » signifie la diminution de la concentration du flux sur le tronçon dx. Le coefficient de proportionnalité σ est appelé *section efficace de l'interaction d'une particule.*

L'intégration de l'expression (11.1) donne la loi de décroissance de la concentration des particules du flux par suite des actes d'interaction dans un milieu gazeux. Si σ et N_0 sont indépendants de x, alors

$$n(x) = n_0 e^{-\sigma N_0 x} = n_0 e^{-Qx}, \tag{11.2}$$

où n_0 est la concentration initiale (pour $x = 0$).

La quantité $Q = \sigma N_0$ est appelée *section efficace de l'interaction par unité de volume.* Ici, σ a les dimensions d'une surface et Q, celles de l'inverse d'une longueur. L'expression $Q = \sigma N_0$ signifie qu'on peut négliger le recouvrement des sections des atomes distincts et considérer que la section efficace totale de l'interaction par unité de volume est égale à la somme des sections efficaces des atomes gazeux contenus dans ce volume.

Si l'on désigne par Λ la distance moyenne parcourue par des particules entre deux actes d'interaction (*libre parcours moyen*), on peut écrire

$$dn = -n\frac{dx}{\Lambda}, \tag{11.3}$$

et donc

$$\Lambda = \frac{1}{\sigma N_0} = \frac{1}{Q}, \tag{11.4}$$

c'est-à-dire que Q détermine le nombre moyen d'actes d'interaction subis par une particule sur l'unité de son parcours.

Lorsqu'il y a plusieurs formes différentes d'interaction des particules dans un milieu gazeux, la variation de la concentration du flux peut se décrire, compte tenu de l'égalité $dx = v\,dt$, par l'expression

$$dn = -\sum_k \sum_l \langle \sigma_{kl} v_k \rangle n_k N_{0l}\, dt, \tag{11.5}$$

où les indices k et l se rapportent respectivement à des particules incidentes et diffusantes ; σ_{kl} est la section efficace de l'interaction entre les particules de sortes k et l.

Les vitesses des particules dans le gaz étant différentes, il faut prendre la valeur moyenne du produit $\sigma_{kl} v_k$ sur toutes les vitesses.

Considérons un flux d'électrons monoénergétique qui diffuse dans un milieu gazeux dont les atomes ou les molécules seront supposés immobiles. La sortie des électrons de ce flux est provoquée par des causes diverses, notamment, par des collisions élastiques et inélastiques, par la recombinaison, etc. Pour caractériser chacun de ces processus on peut introduire une section efficace correspondante et, comme il résulte de la formule (11.5), la section efficace totale (intégrale) de diffusion d'un électron a pour valeur

$$Q = \sum_l \sigma_l N_{0l} = \sum_l Q_l, \tag{11.6}$$

où σ_l est la section efficace pour le l-ième type de diffusion ; N_{0l} la concentration des centres de diffusion de sorte l.

La probabilité de chacun des processus se détermine par le rapport Q_l/Q.

La quantité $Q_l = \sigma_l N_{0l}$ est égale à l'inverse du libre parcours de l'électron pour une forme donnée d'interaction, alors que le libre parcours moyen de l'électron

$$\Lambda_e = \left(\sum_l Q_l\right)^{-1} = \left(\sum_l \sigma_l N_{0l}\right)^{-1} \tag{11.7}$$

est inférieur au libre parcours pour toute forme d'interaction.

Les sections efficaces de collisions élastiques peuvent se calculer avec une précision suffisante en utilisant les lois de la physique clas-

sique, alors que les collisions inélastiques exigent de tenir compte des effets quantiques.

Considérons d'abord les collisions élastiques. Le potentiel de forces d'interaction entre les particules varie en fonction de la distance séparant les particules suivant la loi $V \sim r^{-n}$, où n se détermine par la sorte et l'énergie des particules. Pour calculer la trajectoire d'une particule subissant une collision élastique il faut résoudre conjointement les équations exprimant les lois de conservation de l'énergie cinétique (l'énergie potentielle reste inchangée dans une collision élastique) et de l'impulsion. Alors, connaissant les vitesses initiales et le *paramètre d'impact* qui est la distance minimale entre les trajectoires initiales des particules, on obtient les valeurs de leurs écarts angulaires après la collision.

Pour décrire la probabilité de diffusion des électrons aux différents angles on introduit la notion de *section efficace différentielle de diffusion* à un angle θ.

Sélectionnons du flux d'électrons se déplaçant par rapport à l'atome du gaz une partie pour laquelle les paramètres d'impact des trajectoires initiales sont compris entre b et $b + db$. Cette partie du flux passera à travers une région annulaire de rayon intérieur b et de largeur db dont le centre se situe à l'endroit où se trouve l'atome. La surface de cet anneau est égale à $2\pi bdb$. Les électrons déviés de l'angle θ par suite de l'interaction avec l'atome passent par un angle solide $d\Omega = 2\pi \sin\theta\, d\theta$ dont l'angle ouverture est égal à θ.

De par la définition, la section efficace différentielle $\sigma(v, \theta)$ multipliée par $d\Omega$ est égale au nombre d'électrons déviés de l'angle θ dans l'angle solide $d\Omega$ au nombre d'électrons arrivés pendant le même temps sur l'unité de surface. En désignant le flux d'électrons arrivés par G, on peut écrire

$$\sigma(v, \theta)\, d\Omega = \frac{G2\pi bdb}{G} = 2\pi bdb. \tag{11.8}$$

Le produit $G2\pi bdb$ donne le flux d'électrons à travers un anneau de surface égale à $2\pi bdb$. On en tire

$$\sigma(v, \theta) = 2\pi b \frac{db}{d\Omega} = \frac{b}{\sin\theta} \frac{db}{d\theta}. \tag{11.9}$$

Lorsque $\theta \to 0$, la quantité $\sigma(v, \theta)$ tend vers l'infini, ce qui témoigne d'une forte probabilité de diffusion aux petits angles. Pour obtenir la *section efficace totale de diffusion élastique* des électrons il faut intégrer la section efficace différentielle sur tous les angles θ:

$$\sigma(v) = \int_{\theta=0}^{\pi} \sigma(v, \theta)\, d\Omega = 2\pi \int_{0}^{\pi} \sigma(v, \theta) \sin\theta\, d\theta. \tag{11.10}$$

La section efficace $\sigma(v)$ caractérise le nombre total d'électrons diffusés par unité de densité du flux de particules incidentes.

Le mouvement d'ensemble des électrons sous l'effet d'un champ extérieur se détermine pour une large part par les pertes de vitesse (de l'impulsion) lors des collisions avec les particules du gaz. L'influence des collisions élastiques sur le mouvement des électrons est prise en compte par l'introduction de la *section efficace totale de transmission de l'impulsion* (*section de transport*) σ_m.

Si une particule de masse m_1 entre en collision avec une autre particule de masse m_2, l'impulsion de la première particule subira en cas de la diffusion à l'angle θ un changement de la quantité

$$\Delta \mathbf{p}_1 = -\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}(1 - \cos\theta)\,\mathbf{v}, \tag{11.11}$$

où $\mathbf{v}$ est le vecteur vitesse relative avant la collision.

Par suite d'une collision élastique entre un électron et un atome lent la composante de l'impulsion de l'électron suivant la direction du mouvement initial subit une variation de $\Delta p = p\,(1 - \cos\theta)$ si bien que la formule donnant la section efficace de transport fait intervenir le facteur $(1 - \cos\theta)$:

$$\sigma_m(v) = \int_{\theta=0}^{\pi} \sigma(v, \theta)(1 - \cos\theta)\,d\Omega = 2\pi \int_0^{\pi} \sigma(v, \theta)(1 - \cos\theta)\sin\theta\,d\theta. \tag{11.12}$$

L'équation du mouvement de l'électron dans le gaz contient le libre parcours moyen calculé à partir de la section efficace de transport. A cet effet il convient de faire usage de la formule (11.7) en y portant $\sigma_m(v)$. Dans des problèmes concrets il faut tenir compte de la distribution des vitesses de toutes les particules entrant en collision et prendre la moyenne en calculant σ_m.

Pour l'interaction coulombienne des particules chargées, par exemple, pour la diffusion d'un flux d'électrons par des ions dans le gaz, lorsque le potentiel de forces d'interaction décroît lentement avec la distance, la prise en compte des interactions à longue distance correspondant à de faibles déviations des électrons ($\theta \to 0$) conduit à une intégrale divergente dans la formule (11.12). Pour obtenir un résultat fini approché on est amené à imposer des restrictions à la distance sur laquelle on tient compte des forces d'interaction coulombienne.

La distance minimale est déterminée par un rayon dit d'interaction à courte distance b_0, distance sur laquelle l'énergie potentielle mutuelle des particules interagissantes est égale en valeur absolue au double de l'énergie cinétique de leur mouvement relatif. Pour un électron et un ion positif de charge Ze ce rayon a pour valeur

$$b_0 = \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 m_e v^2}. \tag{11.13}$$

Comme distance maximale on prend le rayon de Debye r_D, c'est-à-dire le rayon de la région à l'extérieur de laquelle le champ produit par la charge introduite dans le plasma est mis sous écran (v. § 11.4). Compte tenu de ces limitations, le calcul de l'intégrale figurant dans la formule (11.12) donne

$$\sigma_m(v) = 4\pi b_0^2 L, \tag{11.14}$$

où $L = \ln \frac{r_D}{b_0}$ est le logarithme coulombien (sa valeur est comprise entre 1 et 20).

Lors de la décharge dans un gaz les électrons entrent en collision non seulement avec des ions mais également avec d'autres électrons ainsi qu'avec des atomes et des molécules neutres. Pour déterminer la fréquence de collisions d'un électron, qui s'accompagnent de transfert d'impulsion, il faut faire la somme das fréquences de collisions avec les particules de toutes les espèces:

$$\nu_m = \sum_l \nu_{ml} = \sum_l \sigma_{ml} v_l N_{0l}, \tag{11.15}$$

où ν_{ml} et σ_{ml} sont la fréquence et la section efficace de transport des collisions avec les particules de l'espèce l; v_l est la vitesse relative. Le temps moyen qui s'écoule entre deux collisions consécutives est $\tau_m = 1/\nu_m$. Remarquons que la section efficace de diffusion élastique des électrons sur les particules neutres est nettement plus petite que celle de diffusion coulombienne, mais ce processus est important pour l'établissement de la distribution énergétique des particules dans un gaz faiblement ionisé.

Dans le cas des collisions inélastiques, l'équation de la loi de conservation de l'énergie contient un terme supplémentaire ΔE qui caractérise la variation de l'énergie potentielle des particules par suite du passage de l'énergie cinétique en énergie potentielle. Les plus importantes sont ici les collisions des électrons avec des atomes du gaz, qui se terminent par l'excitation ou par l'ionisation des atomes. Pour caractériser ces processus on se sert également des notions de sections efficaces qui peuvent s'exprimer par l'intermédiaire de la section efficace de transport σ_m et les probabilités d'excitation w_{exc} et d'ionisation w_i lors des collisions:

$$\begin{aligned} \sigma_{exc} &= \sigma_m w_{exc}; \\ \sigma_i &= \sigma_m w_i. \end{aligned} \tag{11.16}$$

Les sections efficaces par unité de volume $Q_{exc} = \sigma_{exc} N_0$ et $Q_i = \sigma_i N_0$ déterminent le nombre d'actes d'excitation ou d'ionisation effectués par un électron sur l'unité de son parcours. Les courbes de variation de Q_i et de Q_{exc} en fonction de l'énergie de l'électron comportent un maximum (fig. 11.1, *a* et *b*). La probabilité maximale d'excitation d'un atome correspond à une énergie de l'électron qui n'est que légèrement supérieure à l'énergie d'excita-

tion, alors que le maximum de probabilité d'ionisation s'observe pour une énergie de l'électron de l'ordre de plusieurs dizaines et même centaines d'électrons-volts selon la nature du gaz. La variation de la section efficace d'ionisation Q_i en fonction de l'énergie eV de l'électron peut se décrire (sauf pour la région du maximum) par une formule empirique approchée

$$Q_i \approx a(V - V_i)\, e^{-b(V - V_i)}, \qquad (11.17)$$

où a et b sont des constantes dépendant de la nature du gaz.

Les sections efficaces d'excitation et d'ionisation accusent une croissance appréciable lorsque le spectre atomique des gaz contient

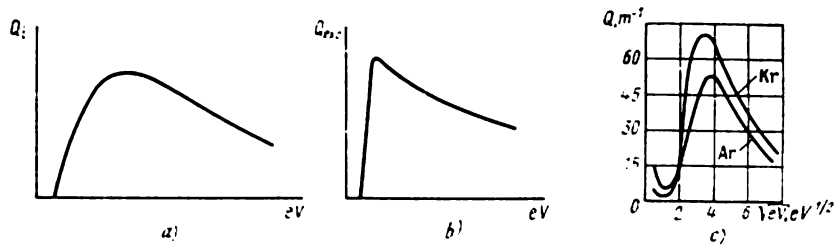


Fig. 11.1

des niveaux d'énergie métastables depuis lesquels le passage spontané des électrons à des niveaux plus bas est interdit par les règles de sélection. L'électron ne quitte un niveau métastable que lorsque l'atome entre en collision avec une autre particule ou avec un photon. De ce fait, le temps moyen de séjour de l'atome dans un état excité, qui est de l'ordre de 10^{-8} à 10^{-9} s en l'absence de niveaux métastables, prend une valeur de 10^{-4} à 10^{-2} s en présence de tels niveaux et la probabilité d'*excitation en cascades* ou d'*ionisation en cascades* lorsque un électron libre cède son énergie à un atome excité dans un état métastable devient plus grande. Il est évident que l'énergie nécessaire pour l'excitation ou pour l'ionisation d'un atome est dans ce cas plus petite que pour l'excitation ou l'ionisation directes.

La possibilité d'ionisation en cascades résulte également du processus d'*excitation résonnante* des atomes gazeux. Le fait est qu'un atome peut passer de l'état excité à l'état non excité en émettant un quantum lumineux qui sera absorbé par un autre atome passant ainsi à un état excité. Un transfert successif de l'excitation d'un atome à un autre (tant que le quantum ne quitte pas l'intervalle de décharge) augmente le temps effectif de séjour du système dans un état excité et favorise donc le processus d'ionisations en cascades.

Les courbes de variation de la section efficace totale de diffusion Q d'un électron en fonction de sa vitesse sont représentées sur la fig. 11.1, *c* pour des gaz inertes à $p = 1$ Pa et $T = 273$ K. Pour d'autres pressions et températures, la valeur de Q se calcule en mul-

tipliant les valeurs indiquées par $p_0 = \frac{273}{T} p$. De même que les sections efficaces d'excitation et d'ionisation, la section efficace totale comporte un maximum pour des énergies bien déterminées de l'électron. En même temps, les flux d'électrons ayant des énergies de l'ordre de 1 eV ne subissent dans le milieu gazeux presqu'aucune diffusion. C'est là que se manifestent les propriétés ondulatoires des électrons qui déterminent leur diffraction par les atomes de gaz (*effet Ramsauer*).

Les atomes de gaz peuvent être ionisés également par un flux d'ions positifs, mais la probabilité de ce processus est beaucoup plus faible que celle d'ionisation des atomes par un flux d'électrons. Ceci tient à une masse plus grande et une vitesse plus faible des ions positifs qui font que la partie de l'énergie transférée à l'atome dans une collision inélastique en énergie interne des particules de masses m_1 et m_2 qui se rapprochent avec une vitesse relative v ne peut pas dépasser

$$\Delta E_{\max} = \frac{1}{2} v^2 \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}. \qquad (11.18)$$

La masse de l'électron m_e étant beaucoup plus petite que la masse de l'atome M_a, il s'ensuit de (11.18) que $\Delta E_{\max} \approx \frac{1}{2} m_e v^2$, c'est-à-dire que lors de la collision entre un électron et un atome presque toute l'énergie cinétique de l'électron peut être dépensée pour l'excitation de l'atome. Quant à la collision de l'atome avec un ion positif dont la masse $M_i \approx M_a$, l'énergie $\Delta E_{\max}$ n'excède pas $\frac{1}{2}\left(\frac{M_i v^2}{2}\right)$, c'est-à-dire que l'ion ne peut céder à l'atome que tout au plus la moitié de son énergie cinétique.

En outre, il y a une forte probabilité que l'ion positif, se déplaçant à une faible vitesse, ne fera que déplacer par son champ lentement variable les niveaux d'énergie de l'atome sans provoquer des passages des électrons entre niveaux. Après le passage de l'ion le déplacement des niveaux disparaît et la structure énergétique de l'atome se rétablit, si bien que son énergie interne reste finalement inchangée.

En estimant la possibilité de transfert, lors d'une collision, de l'énergie de l'ion directement à un électron dans l'atome il convient d'avoir en vue que

$$\frac{\Delta E_{\max}}{E_i} \approx \frac{1}{2} v^2 \frac{m_e M_i}{m_e + M_i} \frac{1}{\frac{1}{2} M_i v^2} = \frac{m_e}{m_e + M_i} \ll 1, \qquad (11.19)$$

c'est-à-dire que pour pouvoir transmettre à l'électron une énergie de l'ordre de eV_i, l'ion doit posséder une énergie de plusieurs kilo-électrons-volts, ce qui est impossible dans les conditions d'une décharge dans les gaz. Les valeurs moyennes de l'énergie des ions dans

le plasma à décharge gazeuse ne dépassent pas 10 eV, or, pour de telles valeurs de l'énergie les collisions inélastiques entre les ions et les atomes ne jouent pas de rôle important.

La probabilité d'ionisation des atomes par leurs collisions avec d'autres atomes neutres est elle aussi bien faible. Pourtant, à des températures et pressions élevées, ce processus prend de l'importance parce qu'il conduit à l'*ionisation thermique* d'un gaz grâce à l'énergie de l'agitation thermique. L'ionisation thermique se produit le plus facilement dans des gaz à faible potentiel d'ionisation des atomes et surtout dans les vapeurs de métaux alcalins. Un haut degré d'ionisation y est atteint déjà à une température de 3000 K, alors que les températures nécessaires pour l'ionisation des gaz inertes sont supérieures à 10 000 K (sous une pression de plusieurs centaines de pascals).

Les processus d'excitation et d'ionisation des atomes par des quanta lumineux sont eux aussi bien importants. Pour une photoionisation directe l'énergie du quantum doit être supérieure à l'énergie d'ionisation eV_i, c'est-à-dire que le rayonnement à utiliser doit se situer dans l'ultraviolet lointain. Il est possible également que la photoionisation s'effectue par étapes lorsque les photons ne font que passer l'atome à un état excité, alors que l'énergie supplémentaire nécessaire à l'ionisation est acquise par l'atome par suite de la collision avec une autre particule. Une telle photoionisation par cascades exige des quanta de moindre énergie et le rayonnement ionisant peut se situer dans le domaine visible du spectre. De plus, le rayonnement ionisant peut prendre naissance dans la décharge gazeuse elle-même lorsque les atomes excités ou les ions de gaz passent à l'état non excité avec émission de quanta lumineux dont l'énergie est suffisante pour assurer la photoionisation.

Cinétique des particules chargées. — Par suite de nombreuses collisions et d'échanges d'énergie il s'établit une répartition déterminée des particules dans le gaz suivant les coordonnées et les vitesses qui est caractérisée par la fonction de distribution. Les renseignements sur le mouvement des particules dans un gaz peuvent être obtenus en résolvant l'équation cinétique de Boltzmann, mais dans le cas général ceci présente de grosses difficultés.

En analysant la forme de l'équation cinétique, on peut tirer quelques conclusions sur les propriétés de la décharge dans les gaz. On peut notamment déterminer les conditions de *similitude des décharges*. En considérant deux intervalles de décharge géométriquement semblables et remplis avec un même gaz, on peut montrer que les fonctions de distribution des électrons et donc les caractéristiques courant-tension de tels systèmes sont identiques. Il est vrai que cette règle ne s'applique ni au cas d'une haute concentration des particules chargées, ni à des décharges dans lesquelles l'ionisation par cascades, la photoionisation, l'ionisation thermique et la recombinaison en volume des porteurs de charges ne peuvent pas être négligées.

En partant de l'équation cinétique, on peut trouver des combinai-

sons de paramètres invariantes par rapport aux transformations de similitude, c'est-à-dire identiques pour des intervalles de décharge similaires. De telles combinaisons sont par exemple Lp, $\mathscr{E}L$, $\mathscr{E}/p$, j/p^2, α/p, L/Λ_e et autres (ici, L est une dimension linéaire quelconque de la décharge ou le rayon du tube à décharge gazeuse; p, la pression; α, le coefficient de Townsend, v. § 11.2). L'emploi de paramètres invariants permet de simplifier la description des processus qui se déroulent dans une décharge gazeuse.

Les particules élémentaires se déplacent dans un gaz suivant des trajectoires compliquées, en changeant continuellement la direction de leur mouvement par suite des collisions. Ce mouvement complexe peut être considéré comme une superposition d'un mouvement désordonné et d'un mouvement ordonné sous l'influence d'un champ électrique ou d'un gradient de concentration. Le rapport entre ces types de mouvement se détermine par la pression du gaz et l'intensité du champ électrique.

Une distribution d'équilibre des électrons dans l'intervalle de décharge est voisine de la distribution de Maxwell-Boltzmann. On peut également introduire la notion de *température électronique* T_e comme mesure de l'énergie moyenne des électrons ainsi que les notions de vitesse moyenne arithmétique, de vitesse moyenne quadratique et de vitesse la plus probable des électrons en les calculant suivant les règles de la statistique. Etant donné que dans une collision élastique l'électron ne cède à un atome de gaz qu'une petite partie de son énergie, non supérieure à $4m_e/M_a$, l'énergie moyenne des électrons croît rapidement en présence d'un champ extérieur et la température électronique peut dépasser considérablement la température du gaz et des parois. Une fonction de distribution exacte des ions positifs n'est pas encore établie, mais dans ce cas aussi on convient d'introduire la notion de *température ionique* T_i.

Sous l'action d'un champ électrique extérieur la fonction de distribution devient asymétrique par rapport aux axes de coordonnées et la vitesse des électrons comporte une composante de dérive v_{der} liée à l'intensité $\mathscr{E}$ du champ extérieur et à la mobilité μ_e des électrons par la relation $v_{der} = \mu_e\mathscr{E}$, où μ_e dépend elle aussi de $\mathscr{E}$:

$$\mu_e = a\left(\frac{\delta^{1/2}e\Lambda_e}{m_e\mathscr{E}}\right)^{1/2}. \qquad (11.20)$$

Dans la formule (11.20), a est une constante; δ, un coefficient numériquement égal à la partie de l'énergie transmise par l'électron à l'atome lors de la collision; Λ_e, le libre parcours moyen de l'électron déterminé par la section efficace de transport σ_m (pour des calculs approchés on peut prendre les valeurs de Λ_e calculées à partir de la section efficace totale de diffusion).

Les ions du gaz acquièrent eux aussi une composante de dérive de la vitesse et leur mobilité μ_i est liée à la mobilité des électrons (à une

approximation grossière) par la relation

$$\frac{\mu_e}{\mu_i} \approx \frac{\Lambda_e}{\Lambda_i} \sqrt{\frac{M_i}{m_e}}, \tag{11.21}$$

où Λ_i est le libre parcours moyen de l'ion.

L'expression (11.21) montre que la mobilité des ions du gaz est beaucoup plus petite que celle des électrons puisque $M_i \gg m_e$ et $\Lambda_e > \Lambda_i$.

La mobilité des ions positifs est fortement influencée par les processus de *recharge*. En entrant en collision avec un atome ou une molécule, un ion en mouvement peut leur prendre un électron de valence et se transformer en un atome neutre. Au cours des collisions, les vitesses des particules restent pratiquement inchangées, de sorte que par suite de la recharge il y a apparition d'un atome neutre rapide (ancien ion) et d'un ion positif lent (ancien atome ou ancienne molécule).

La probabilité de recharge est particulièrement grande dans le cas où l'ion et l'atome du gaz appartiennent à un même élément. Dans ce cas la recharge se fait par résonance, c'est-à-dire que l'énergie interne du système reste inchangée et l'échange d'électron peut s'effectuer à une grande distance entre l'atome et l'ion. Dans ces conditions, c'est précisément la recharge qui détermine la mobilité de l'ion, qui est, de même que celle des électrons, inversement proportionnelle à la racine carrée de l'intensité du champ électrique:

$$\mu_i = b \frac{V_i}{\sqrt{\frac{M_i}{m_p} p\mathscr{E}}}. \tag{11.22}$$

Ici b est une constante; m_p, la masse du proton.

Recombinaison des charges. — Simultanément avec le processus d'ionisation il se déroule le processus d'élimination de particules chargées de la décharge gazeuse. Ces deux processus se compensent, si bien que dans l'état stationnaire la concentration des particules chargées dans la décharge reste inchangée. L'élimination de particules chargées de la décharge peut être liée à l'un des processus suivants:

1) la recombinaison des particules chargées de signe contraire dans la masse du gaz;

2) le « collage » des électrons aux atomes neutres et aux molécules neutres (élimination de particules rapides);

3) la diffusion des particules chargées vers les parois du tube suivie de leur recombinaison;

4) la recombinaison des charges sur les électrodes.

Lors de la recombinaison des ions positifs avec les électrons ou avec les ions négatifs l'énergie excédentaire est soit émise sous forme de rayonnement de recombinaison, soit transférée aux particules élémentaires les plus proches au cours d'une « triple collision ». Dans le cas d'une recombinaison par cascades il y a formation d'atomes

excités qui effectuent ensuite une transition radiative vers l'état normal. La vitesse de recombinaison en volume est proportionnelle à la concentration des charges des deux signes:

$$\frac{dn_+}{dt} = \frac{dn_-}{dt} = -\beta n_+ n_-, \tag{11.23}$$

où β est le coefficient de recombinaison.

Le coefficient β se détermine par la vitesse des particules. Plus la vitesse des particules est petite, plus le temps pendant lequel elles se trouvent l'une près de l'autre est grand et donc plus la probabilité de leur recombinaison est élevée. La valeur du coefficient β peut être déterminée d'après la vitesse de décroissance de la concentration des particules chargées après la cessation de la décharge. Si, à l'instant où cesse la décharge, $n_+ = n_- = n_0$, l'intégration de l'expression (11.23) donne

$$n(t) = \frac{n_0}{1 + n_0 \beta t}. \tag{11.24}$$

La fixation des électrons par les atomes du gaz est peu probable. Quant à l'adhésion des électrons aux molécules du gaz, suivie de recombinaison avec les ions positifs, elle est nettement plus probable. L'adhésion des électrons aux molécules neutres est la plus probable dans les gaz dont les molécules ont une grande affinité électronique. La collision entre un électron et une molécule ou un ion moléculaire positif peut provoquer la dissociation, car l'énergie de l'électron transférée à la molécule trouble les liaisons interatomiques.

Dans la masse du gaz, un électron ne se trouve près d'un ion que pendant un intervalle de temps très court (inférieur à 10^{-8} s), de sorte que la probabilité de recombinaison en volume entre un électron et un ion est faible. Une recombinaison intense entre les porteurs de deux signes se produit sur les parois du tube vers lesquelles diffusent les électrons et les ions depuis les régions profondes et au voisinage desquelles le mouvement des charges est spatialement limité. La probabilité de recombinaison près des parois se trouve accrue encore du fait que les parois sont capables d'absorber l'énergie qui se libère lors de la recombinaison.

Le processus de recombinaison sur des électrodes métalliques consiste dans le passage des électrons libres de l'intervalle de décharge dans le métal sous l'action du champ existant près de la frontière du réseau cristallin ainsi que dans le passage par effet tunnel des électrons du métal, à travers la barrière de potentiel près de sa frontière, à un des niveaux libres d'un ion positif s'approchant, ce qui a pour effet la formation d'un atome neutre de gaz à l'état excité ou normal.

La prédominance d'un type de recombinaison ou d'un autre dans la décharge gazeuse dépend avant tout de la pression du gaz. Pour $p < 10^2$ Pa c'est l'ionisation en surface qui est prépondérante, et pour $p > 10^3$ Pa l'ionisation en volume.

§ 11.2. Diverses formes de décharges électriques dans les gaz. Décharges non autonome et autonome

Décharge non autonome. — Les décharges électriques dans les gaz se répartissent en deux groupes : les décharges *non autonomes* qui exigent pour leur entretien une source d'ionisation extérieure (chauffage d'une cathode, rayonnement extérieur, etc.) assurant la création de particules chargées et les décharges *autonomes* qui résultent uniquement des processus qui se déroulent dans la charge elle-même et n'exigent aucune excitation extérieure.

La passage d'une décharge non autonome à une décharge autonome peut être observé le plus facilement dans un tube à décharge gazeuse avec cathode froide auquel on applique une tension et dans lequel les électrons sont créés dans l'intervalle de décharge soit sous l'action d'un rayonnement ionisant extérieur, soit par une émission photoélectronique à partir de la cathode.

Sous l'effet de la tension appliquée les particules chargées commencent à se déplacer vers l'anode (électrons) et vers la cathode (ions positifs) en créant ainsi un courant électrique dans l'intervalle de décharge. La caractéristique courant-tension d'une telle décharge est représentée sur la fig. 11.2.

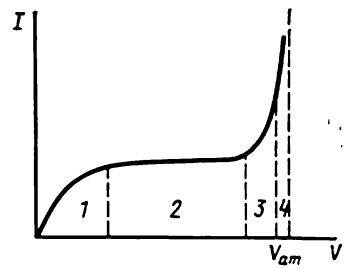


Fig. 11.2

Si la tension anodique est faible (partie *1*), le courant est limité par le champ de la charge spatiale des porteurs dans l'intervalle de décharge ainsi que par leur recombinaison, de sorte que tous les porteurs produits n'atteignent pas les électrodes. Lorsque la tension augmente et atteint des valeurs correspondant à la partie *2*, la charge d'espace se résorbe et presque tous les porteurs sont attirés par les électrodes (*régime de saturation*). Si l'on augmente encore la tension appliquée entre les électrodes, la décharge passe au *régime d'amplification par gaz* qui se caractérise par la formation d'avalanches d'électrons (partie *3*). La partie *4* correspond à une décharge autonome.

Pour ces valeurs de la tension l'énergie cinétique acquise par les électrons lors de leur parcours vers l'anode se trouve suffisante pour l'ionisation des atomes gazeux. Chaque acte d'ionisation crée un nouveau électron libre dans l'intervalle de décharge. Accéléré par le champ, cet électron devient à son tour capable de provoquer l'ionisation du gaz. Il en résulte que le nombre d'électrons libres dans l'intervalle de décharge croît en avalanche au fur et à mesure que l'on s'approche de l'anode. Pour décrire le processus de croissance des avalanches électroniques Townsend a introduit trois coefficients : 1) α, le coefficient d'ionisation volumétrique par les électrons, égal au nombre d'actes d'ionisation produits par un électron sur l'unité

de parcours vers l'anode ; 2) β, le coefficient d'ionisation volumétrique par les ions positifs, égal au nombre d'actes d'ionisation produits par un ion positif sur l'unité de parcours vers la cathode ; 3) γ, le coefficient caractérisant le nombre d'électrons arrachés à la cathode par le choc des ions positifs incidents, des atomes métastables excités ou des molécules ainsi que des quanta émis par les atomes excités du gaz, rapporté au nombre d'ions positifs frappant la cathode (une quantité de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-1}) ; les phénomènes énumérés se déroulant à la surface de la cathode sont appelés processus γ.

Si l'axe des x est dirigé suivant l'intervalle de décharge dans le sens de la cathode vers l'anode, l'accroissement du flux électronique sur la longueur dx par suite des actes d'ionisation des atomes du gaz sera égal à

$$dn = \alpha n dx, \tag{11.25}$$

où n est le nombre d'électrons passant par unité de temps à travers une section située à la distance x de la cathode.

Supposons que sous l'action d'un agent d'excitation extérieur n_0 électrons quittent la cathode par unité de temps. Pour calculer le nombre d'électrons n_{e1} qui atteindront l'anode avec la première avalanche électronique, il faut intégrer l'expression (11.25) sur la longueur de l'intervalle de décharge, c'est-à-dire de $x = 0$ à $x = d$, d étant la distance entre la cathode et l'anode. Dans le cas général, le coefficient α est fonction de l'intensité du champ et de la pression, de sorte que l'intégration de l'expression (11.25) conduit à la relation

$$n_{e1} = n_0 e^{\int_0^d \alpha\, dx}. \tag{11.26}$$

Dans le cas des électrodes planes et en l'absence de charge spatiale (elle peut être négligée lorsque les densités de courant dans la décharge non autonome sont faibles), le champ entre les électrodes est uniforme, le coefficient α est indépendant de x si bien que l'expression (11.26) se réduit à la forme

$$n_{e1} = n_0 e^{\alpha d}. \tag{11.27}$$

Lors de leur mouvement vers l'anode les électrons produisent $n_{e1} - n_0$ actes d'ionisation et le flux d'ions positifs se dirigeant sous l'action de la tension appliquée vers la cathode s'exprime par

$$n_{e1} - n_0 = n_0 (e^{\alpha d} - 1). \tag{11.28}$$

Ayant atteint la cathode, les ions positifs font apparaître un nombre supplémentaire d'électrons par suite des processus γ. Ce nombre s'ajoute à celui d'électrons produits sous l'action d'un agent d'excitation extérieur. Le nombre total d'électrons qui provoquent

l'apparition d'une deuxième avalanche partant de la région de la cathode sera donc égal à

$$n_0 + \gamma (n_{e1} - n_0) = n_0 [1 + \gamma (e^{\alpha d} - 1)]. \qquad (11.29)$$

Vers la fin de la deuxième avalanche ce nombre sera porté à

$$n_{e2} = n_0 [1 + \gamma (e^{\alpha d} - 1)] e^{\alpha d}, \qquad (11.30)$$

et la décharge contiendra

$$n_0 [1 + \gamma (e^{\alpha d} - 1)] (e^{\alpha d} - 1) \qquad (11.31)$$

ions positifs qui frapperont la cathode en faisant croître davantage le courant électronique.

Le rapport du nombre d'électrons quittant la cathode dans la s-ième avalanche par suite des processus γ au nombre d'électrons partis avec l'avalanche précédente est appelé accroissement par ionisation et désigné par la lettre μ. Il est évident que la croissance par ionisation

$$\mu = \gamma (e^{\alpha d} - 1) \qquad (11.32)$$

détermine le degré de croissance des avalanches électroniques. Pour $\mu < 1$, chaque avalanche suivante est plus faible que l'avalanche précédente et la décharge s'évanouit, pour $\mu = 1$, toutes les avalanches d'électrons sont identiques et pour $\mu > 1$, les avalanches croissent. Si le champ électrique régnant dans l'intervalle de décharge est déformé par une charge d'espace, on a

$$\mu = \gamma \left(e^{\int_0^d \alpha\, dx} - 1 \right). \qquad (11.33)$$

Le nombre d'électrons arrivés à l'anode dans la s-ième avalanche est égal à

$$n_{es} = n_0 e^{\alpha d} \sum_{r=0}^{s-1} [\gamma (e^{\alpha d} - 1)]^r. \qquad (11.34)$$

Le calcul de la somme (11.34), en faisant tendre s vers l'infini, permet de trouver le nombre d'électrons qui atteignent l'anode en régime stationnaire:

$$n_e = n_0 \frac{e^{\alpha d}}{1 - \gamma (e^{\alpha d} - 1)}. \qquad (11.35)$$

Le courant anodique aura alors pour valeur

$$I = I_0 \frac{e^{\alpha d}}{1 - \gamma (e^{\alpha d} - 1)}. \qquad (11.36)$$

Si $I_0 = 0$, le courant anodique est lui aussi nul, ce qui signifie la cessation de la décharge non autonome lorsqu'elle n'est pas soumise à l'action d'un agent d'excitation extérieur.

En établissant la formule (11.36) on n'a pas tenu compte de l'ionisation du gaz par des ions positifs. Une expression plus rigoureuse s'écrit sous la forme

$$I = I_0 \frac{(\alpha-\beta)\, e^{(\alpha-\beta)d}}{\alpha(1+\gamma)-(\alpha\gamma+\beta)\, e^{(\alpha-\beta)d}}. \qquad (11.37)$$

Pour $\beta = 0$, l'expression (11.37) se réduit à (11.36). Le coefficient β étant généralement très petit, on peut se servir de la formule (11.36).

Le courant anodique est constitué par la composante électronique du courant à la fin de l'intervalle de décharge. Le courant total, égal à la somme des composantes électronique et ionique, est constant le long de l'intervalle de décharge. Le rapport entre les composantes électronique et ionique du courant varie, mais leur somme dans chaque section a une même valeur égale au courant anodique.

Passage d'une décharge non autonome en une décharge autonome. — Les coefficients α et γ varient tant avec l'intensité du champ électrique qu'avec la pression du gaz. Dans le cas général, ces variations se décrivent par certaines fonctions f_1 et f_2:

$$\begin{aligned} \alpha &= p f_1 (\mathscr{E}/p), \\ \gamma &= f_2 (\mathscr{E}/p). \end{aligned} \qquad (11.38)$$

La courbe de variation de $\alpha/p = f_1(\mathscr{E}/p)$ pour l'air est représentée sur la fig. 11.3. Le choix du système de coordonnées a été dicté par le fait que α/p et $\mathscr{E}/p$ sont invariants par rapport à une telle transformation. Pour le calcul de α/p on peut se servir de la formule semi-empirique

$$\frac{\alpha}{p} = A \exp\left(-B\frac{p}{\mathscr{E}}\right) \qquad (11.39)$$

dans laquelle les valeurs des facteurs A et B sont déterminées par voie expérimentale. Pour l'air, $A = 11.3$ $m^{-1}\cdot Pa^{-1}$, $B = 274\, V\cdot m^{-1}\cdot Pa^{-1}$.

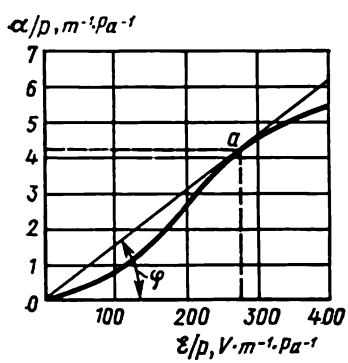


Fig. 11.3

Les résultats des mesures montrent que la courbe $\alpha/p = f_1(\mathscr{E}/p)$ présente un maximum situé pour la plupart des gaz dans la région de 10^3 à 10^4 $V\cdot m^{-1}\cdot Pa^{-1}$. Dans un champ électrique intense et pour de faibles pressions du gaz, l'électron acquiert entre deux collisions une grande énergie correspondant à une faible probabilité d'ionisation (loin au-delà du maximum de section efficace d'ionisation), ce qui provoque justement une diminution de α.

Pour caractériser l'intensité d'ionisation on utilise souvent le coefficient $\eta = \frac{\alpha}{\mathscr{E}} = \frac{\alpha/p}{\mathscr{E}/p}$ qui détermine le nombre moyen d'ions produits par un électron lorsqu'il parcourt une différence de potentiel de 1 V. L'inverse $1/\eta$ caractérise l'énergie moyenne, exprimée en volts, dépensée par l'électron pour produire un acte d'ionisation.

Comme il en résulte de l'expression (11.38), le premier coefficient de Townsend α passe par un maximum pour des valeurs déterminées de $\mathscr{E}/p$. En effet, on trouve le maximum de la fonction $\alpha = pf_1(\mathscr{E}/p)$ en annulant la dérivée:

$$\frac{\partial\alpha}{\partial p} = p\frac{\partial f_1(\mathscr{E}/p)}{\partial(\mathscr{E}/p)}\frac{\partial(\mathscr{E}/p)}{\partial p} + f_1(\mathscr{E}/p) = 0. \qquad (11.40)$$

En y introduisant $f_1\left(\frac{\mathscr{E}}{p}\right) = \frac{\alpha}{p}$ et $\frac{\partial(\mathscr{E}/p)}{\partial p} = -\frac{\mathscr{E}}{p^2}$, on constate que le coefficient α atteint son maximum pour

$$\eta = \frac{\alpha/p}{\mathscr{E}/p} = \frac{\partial(\alpha/p)}{\partial(\mathscr{E}/p)}, \qquad (11.41)$$

c'est-à-dire au point de la courbe de la fig. 11.3 où la tangente à la courbe $f_1(\mathscr{E}/p)$ passe par l'origine des coordonnées (point *a*). La quantité $\mathscr{E}/p$ pour laquelle α atteint sa valeur maximale est appelée *constante de Stoletov*. Les valeurs de la constante de Stoletov et certains rapports $1/\eta$ correspondant au maximum de α sont indiqués pour quelques gaz différents dans le Tableau 11.1.

Tableau 11.1

Gaz	$\mathscr{E}/p$, $V \cdot m^{-1} \cdot Pa^{-1}$	$1/\eta$, V
N_2	262	75
CO_2	300	62
Air	274	66
Hg	150	80

Lorsqu'on fait croître la tension entre les électrodes, les valeurs de α augmentent et, pour une certaine tension V_{am}, la valeur de $\gamma(e^{\alpha d} - 1)$ devient égale à l'unité, c'est-à-dire que le dénominateur de l'expression (11.36) s'annule. Maintenant le courant anodique I ne s'annule plus lorsque l'agent d'excitation extérieur cesse d'intervenir (pour $I_0 = 0$), autrement dit, si la condition

$$\mu = \gamma(e^{\alpha d} - 1) = 1 \qquad (11.42)$$

est réalisée, la décharge devient autonome (il se produit une décharge disruptive dans le gaz). Physiquement, la réalisation de la condition (11.42) signifie que chaque électron éjecté par la cathode provoque au cours de la croissance en avalanche un tel nombre d'actes d'ionisation que les ions positifs frappant la cathode lui arrachent

chacun un électron, c'est-à-dire que la décharge devient capable de s'entretenir d'elle-même uniquement par des processus internes qui se déroulent dans l'intervalle de décharge. La tension V_{am} pour laquelle la décharge devient autonome est appelée *tension d'amorçage* (v. fig. 11.2). Si à l'instant d'application la tension est notoirement supérieure à V_{am}, une décharge autonome se développe dans l'intervalle de décharge pendant un intervalle de temps très court sans passer par le stade de la décharge non autonome. La condition (11.42) peut s'écrire compte tenu de (11.38) sous la forme suivante:

$$f_2(\mathscr{E}/p)\,[e^{pd f_1(\mathscr{E}/p)}-1]=1. \qquad (11.43)$$

Vu qu'immédiatement avant l'amorçage de la décharge le courant était faible et la charge d'espace ne déformait pas le champ électrique, c'est-à-dire que $\mathscr{E}=\mathscr{E}_{am}=V_{am}/d$, la condition d'amorçage d'une décharge autonome peut se récrire sous la forme

$$f_2\left(\frac{V_{am}}{pd}\right)[e^{pd f_1(V_{am}/pd)}-1]=1. \qquad (11.44)$$

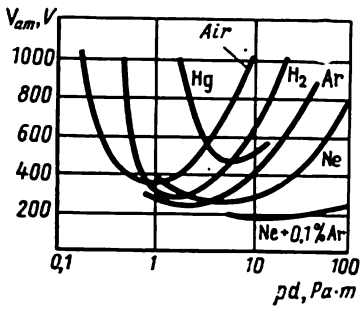


Fig. 11.4

Il en résulte que la tension d'amorçage se détermine par le produit de la pression du gaz par la distance cathode-anode. C'est la manifestation d'un cas particulier de la loi de similitude des décharges dans les gaz. La valeur de V_{am} peut se calculer à partir de l'expression (11.44) si l'on y introduit les relations (11.38) et (11.39) et prend deux fois les logarithmes:

$$V_{am}=\frac{B(pd)}{C+\ln(pd)}, \qquad (11.45)$$

où

$$C=\ln\frac{A}{\ln(1+1/\gamma)}. \qquad (11.46)$$

Les courbes de cette fonction appelées *courbes de Paschen* sont représentées pour quelques gaz sur la fig. 11.4. Pour certaines valeurs bien déterminées du produit pd, la tension V_{am} est minimale. Il est évident que ces valeurs correspondent à la condition d'ionisation optimale, c'est-à-dire au point a de la fig. 11.3. La condition de minimum peut s'obtenir à partir de l'expression (11.45) si l'on annule la dérivée $\frac{dV_{am}}{d(pd)}$. Il vient alors

$$(pd)_{min}=\frac{e}{A}\ln\left(1+\frac{1}{\gamma}\right),$$
$$V_{am\,min}=B(pd)_{min}. \qquad (11.47)$$

Ici, e est la base des logarithmes népériens.

La nécessité d'augmenter la tension pour assurer l'amorçage de la décharge lorsque pd diminue par rapport à $(pd)_{min}$ s'explique par le fait que les avalanches électroniques n'arrivent pas à se développer complètement si les distances entre électrodes et les densités du gaz sont petites. Pour de grandes valeurs de $pd > (pd)_{min}$ l'augmentation de la tension d'amorçage tient à ce que, premièrement, l'intensité du champ diminue lorsque les distances des électrodes sont grandes et, deuxièmement, le libre parcours moyen des électrons diminue lorsque la pression (et donc la densité) du gaz est élevée. Dans ces conditions, seule une petite partie des électrons arrivent à acquérir entre les collisions avec les atomes du gaz l'énergie suffisante pour l'ionisation.

La tension V_{am} dépend aussi du matériau constituant la cathode, de la présence d'impuretés dans le milieu gazeux et de la forme de l'intervalle de décharge. La tension d'amorçage est d'autant plus faible que le travail de sortie du matériau de la cathode est plus petit. Selon le type d'impuretés contenues dans le milieu gazeux la tension d'amorçage V_{am} peut diminuer ou augmenter. En particulier, l'adjonction d'une petite quantité d'un autre gaz caractérisé par une faible énergie d'ionisation des atomes, inférieure à l'énergie d'excitation des états métastables dans les atomes du gaz principal eV_{met} peut conduire à une baisse de la tension d'amorçage. Le fait est que le bombardement par des électrons d'énergie inférieure à l'énergie d'ionisation eV_i des atomes du gaz principal, mais supérieure à l'énergie d'excitation des états métastables eV_{met} a pour effet de provoquer l'apparition d'un grand nombre d'atomes métastables (mais non pas d'ions) du gaz principal qui sont ensuite capables d'ioniser les atomes d'impuretés au cours des collisions inélastiques. Ce processus exige de la part de l'électron une dépense d'énergie plus faible que l'énergie d'ionisation d'un atome de gaz principal. La concentration des atomes d'impureté peut dans ce cas être peu élevée parce que l'énergie des électrons leur est transmise non pas au cours des collisions directes mais par l'intermédiaire des atomes métastables du gaz principal dont la concentration est de plusieurs ordres de grandeur plus élevée. De pareils mélanges de gaz sont appelés *mélanges de Penning*. C'est en particulier le mélange de néon avec une petite quantité (de l'ordre de 0,1 %) d'argon. La fig. 11.4 montre les courbes de Paschen pour les Ne et Ar purs et pour le mélange Ne + + 0,1 % Ar.

Le domaine d'applicabilité de la loi de Paschen (11.45) est limité par des phénomènes physiques pour lesquels est valable la loi de similitude des décharges. Des écarts à la loi de Paschen s'observent pour de fortes pressions du gaz, lorsqu'il se produit une disruption par étincelles de l'intervalle de décharge, et pour de faibles valeurs de pd, lorsqu'il se produit entre les électrodes une disruption dans le vide avec participation de l'émission de champ.

La condition (11.42) ne détermine que l'amorçage d'une décharge autonome dans un gaz, mais elle ne fournit pas de renseignements

sur son développement ultérieur, ni sur l'accumulation de la charge d'espace dans l'intervalle de décharge. Pour pouvoir tenir compte de l'influence que la charge d'espace a sur le développement de la décharge, Rogovski a analysé les équations de Townsend conjointement avec l'équation de Poisson. Le tableau de la croissance de la décharge qu'il a obtenu peut se décrire qualitativement de la façon suivante.

A partir de l'instant d'allumage de la décharge autonome le courant croît très rapidement et la concentration des ions positifs dans l'intervalle de décharge augmente brusquement. Maintenant l'intensité du champ n'est plus constante et la tension ne s'accroît pas linéairement de la cathode vers l'anode comme avant l'instant d'al-

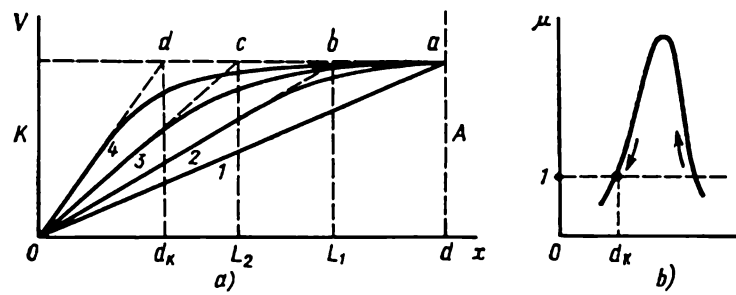


Fig. 11.5

lumage (droite *1* de la fig. 11.5, *a*). La concentration des électrons et des ions positifs est la plus élevée près de l'anode où les avalanches électroniques sont le plus développées et le nombre d'actes d'ionisation est maximal. La conductivité de cette région de gaz hautement ionisé (plasma) est grande et la tension qui y chute est peu importante. C'est pourquoi la répartition du potentiel V correspondra successivement, au fur et à mesure que la région de plasma augmente, aux courbes *2* et *3* de la fig. 11.5, *a*.

Les courbes de croissance du potentiel peuvent être remplacées de façon approchée par des lignes brisées (en traits interrompus), de sorte que l'intensité du champ électrique n'est nulle que dans les limites d'un tronçon limité jusqu'aux points *b*, *c*, etc. La distance L sur laquelle s'effectue la croissance de la tension diminue progressivement ($L_2 < L_1 < d$), et l'intensité du champ au voisinage de la cathode augmente. Comme le coefficient α dépend de l'intensité du champ électrique (v. fig. 11.3), il varie aussi d'une avalanche à une autre à mesure que la décharge se développe et la distance L diminue. Si à l'instant initial $V = V_{am}$, $L = d$ et $\mu = \gamma\,(e^{\alpha d} - 1) = 1$, à des instants suivants, à mesure que la longueur du tronçon L de chute de tension diminue par suite de l'accumulation de la charge d'espace, la valeur de μ croîtra parce que sur la partie initiale de la courbe $\alpha/p = f_1\,(\mathscr{E}/p)$, à gauche du point *a* de la fig. 11.3, la croissance du coefficient α est plus rapide que la décroissance de L, c'est-à-dire

que αL augmente et le coefficient μ devient supérieur à l'unité (fig. 11.5, *b*). La condition $\mu > 1$ signifie à son tour que les avalanches électroniques croissent progressivement et la charge d'espace augmente. En d'autres termes, la condition d'amorçage de la décharge $\mu = 1$ ne signifie pas encore que la décharge sera stable. Une augmentation du courant résultant d'une fluctuation accidentelle entraîne une diminution de la longueur du tronçon de chute de tension et une augmentation de μ, après quoi la décharge se développe suivant le schéma que nous venons de décrire.

Lorsque la longueur du tronçon de chute de tension diminue à une valeur telle que l'intensité du champ correspondra à la région située à droite du point *a* de la fig. 11.3, la croissance des avalanches électroniques commence à se ralentir. Dans cette région, la pente de la tangente à la courbe $\alpha/p = f_1(\mathscr{E}/p)$ sera plus petite que la pente de la droite *Oa*. Mais puisque le long de la droite $Oa \frac{\alpha}{p} = \frac{\mathscr{E}}{p} \operatorname{tg} \varphi = \frac{V_{am}}{pL} \operatorname{tg} \varphi$ et $\alpha L = V_{am} \operatorname{tg} \varphi = C^{te}$, la valeur de αL dans la région à droite du point *a* décroît en même temps que $\mathscr{E}$ augmente et L diminue. Lorsque le courant augmente, la croissance de μ par ionisation diminue (fig. 11.5, *b*) jusqu'à l'instant où pour une certaine longueur du tronçon de chute de tension $L = d_k$ μ devient de nouveau égal à l'unité (mais cette fois dans la région de $\mathscr{E}/p$ à droite du point *a*). Cette distance correspondra à un équilibre stable et c'est elle qui s'établira dans la décharge. La décharge se stabilise définitivement pour une répartition du potentiel tel que les coefficients α et γ soient liés à la distance d_k par la relation

$$\gamma(d_k)\,[e^{\alpha(d_k)\,d_k} - 1] = 1, \qquad (11.48)$$

lorsque toutes les avalanches deviennent identiques.

Pourtant si le courant électronique s'accroît du fait de l'échauffement de la cathode par le bombardement ionique ou de l'émission de champ à mesure que L diminue en même temps que l'intensité de champ augmente, la décharge ne sera pas stabilisée et le courant de décharge continuera à augmenter tant qu'il ne sera pas limité par les paramètres du circuit extérieur.

Lorsque la tension anodique est appliquée par des impulsions plus grandes que V_{am}, la décharge ne se produit pas tout de suite. Elle ne commence à se développer qu'au bout d'un temps τ_s (*temps de retard statistique*) qui s'écoule entre l'instant d'application de la tension et l'instant d'apparition d'un électron libre capable de déclencher le processus d'ionisation dans le gaz. Le temps τ_s est lié à la présence de facteurs ionisants, notamment, à l'ionisation résiduelle dans le gaz, ainsi qu'à l'état de la surface des électrodes et à la valeur de la tension appliquée. L'établissement définitif de la décharge se caractérise par le temps de développement (*temps de formation*) τ_f de la décharge qui s'écoule entre le commencement de la première avalanche et l'instant d'établissement de la décharge stationnaire.

Le temps τ_f dépend de $\mathscr{E}$ et de p, il diminue de 10^{-4} à 10^{-5} s jusqu'à 10^{-7} à 10^{-8} s lorsque la pression du gaz s'élève de 10^2 Pa à $\sim 10^5$ Pa.

Types de décharges dans les gaz. — Le stade auquel s'arrête le développement de la décharge dans un gaz se détermine par les paramètres du circuit extérieur (tension de la source d'alimentation et résistance ballast). Lorsqu'on diminue la résistance ballast, la décharge passe d'une forme à une autre, ce qui se traduit par les variations de l'allure de la caractéristique courant-tension.

Une allure typique de la caractéristique courant-tension d'une décharge électrique dans un gaz est représentée sur la fig. 11.6. Les

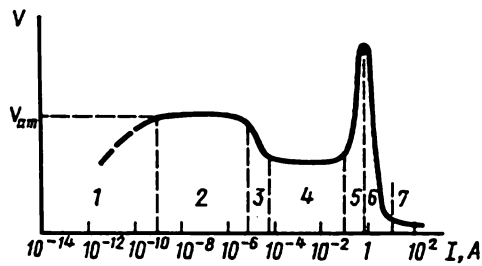


Fig. 11.6

différentes parties de cette courbe caractérisent les diverses formes de décharges dans les gaz : *1*, décharge non autonome sombre (première décharge de Townsend) ; *2*, décharge autonome sombre (deuxième décharge de Townsend) ; *3*, région instable de passage de la décharge sombre à la décharge luminescente ; *4*, décharge luminescente normale ; *5*, décharge luminescente anormale ; *6*, région de passage de la décharge luminescente à la décharge en régime d'arc ; *7*, décharge par arc.

Les types particuliers de décharges qui apparaissent de préférence à hautes pressions du gaz sont les décharges en étincelles et en couronne.

§ 11.3. Décharge luminescente. Décharge en régime d'arc

Décharge luminescente. — La densité de courant dans la décharge autonome sombre (deuxième décharge de Townsend) étant de l'ordre de 10^{-11} à 10^{-2} A/m^2, la charge d'espace dans l'intervalle de décharge est si faible qu'elle est sans effet sur la répartition du champ électrique. Si l'on diminue la résistance ballast insérée dans le circuit extérieur, le courant de décharge et donc la charge spatiale croissent et, lorsque le courant atteint une valeur déterminée, la décharge sombre se transforme rapidement en une décharge luminescente avec une densité suffisamment élevée de la charge spatiale et une répartition essentiellement non uniforme du champ le long de

l'intervalle de décharge. En même temps la tension sur le tube à décharge tombe de plusieurs centaines ou même milliers de volts à une valeur de l'ordre de 70 à 300 V.

A la *décharge luminescente normale* correspond la partie *4* de la caractéristique courant-tension représentée sur la fig. 11.6. La décharge s'amorce en règle générale pour des pressions de 1 à 100 Pa et se caractérise par un courant assez faible (10^{-4} à 1 A) et par une tension relativement élevée sur le tube à décharge (centaines de volts). Comme on le voit sur la fig. 11.5, presque toute la tension chute dans la partie d_k que l'on appelle *domaine de chute de tension cathodique*.

La décharge luminescente peut s'effectuer également à la pression atmosphérique normale, mais pour éviter un échauffement anormal de la cathode et le passage à la décharge en arc, on doit prévoir un refroidissement artificiel de la cathode du tube.

On peut distinguer dans la décharge luminescente plusieurs zones ou régions successives dans lesquelles les processus d'excitation, d'ionisation et de recombinaison de charges se déroulent différemment. Dans des tubes à décharge de grande longueur, à basse pression, ces régions peuvent s'observer directement d'après la différente intensité de luminescence du gaz. La fig. 11.7 montre les zones d'une décharge luminescente et leurs aspects lumineux (*a*) ainsi que la répartition de l'intensité de luminescence *J* (*b*), du potentiel *V* (*c*), de l'intensité du champ $\mathcal{E}$ (*d*) et de la densité de charge ρ (*e*) entre la cathode *K* et l'anode *A*.

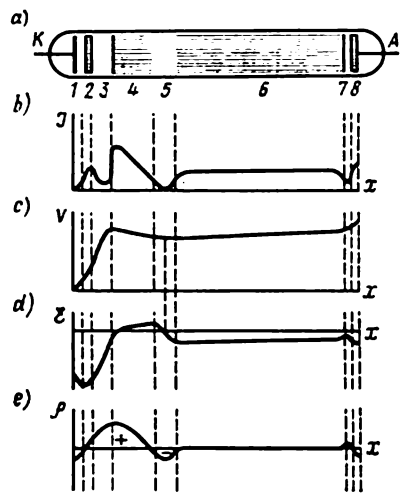


Fig. 11.7

La physique des phénomènes qui se déroulent dans les différentes zones de la décharge luminescente peut se décrire qualitativement de la façon suivante (les numéros des zones correspondent à ceux de la fig. 11.7).

1. *Espace sombre d'Aston.*— C'est une zone mince adjacente à la cathode. Les électrons émis par la cathode sous le choc des ions positifs n'ont pas encore une vitesse suffisante pour exciter le gaz qui reste donc sombre (pas de radiations émises), ils ne peuvent que participer à des collisions élastiques avec les atomes gazeux.

2. *Gaine cathodique.*— Accélérés par le champ intense qui règne dans l'espace sombre d'Aston, les électrons acquièrent une énergie suffisante pour l'excitation des atomes de gaz qui passent ensuite à l'état non excité avec émission de radiation en formant ainsi une

zone nettement délimitée que l'on appelle gaine cathodique ou premier espace lumineux cathodique. Un électron entre en collision inélastique avec un atome d'autant plus près de l'anode que son énergie est plus grande et donc l'excitation de l'atome est plus forte. C'est pourquoi l'énergie des quanta émis par des atomes excités et la fréquence de rayonnement augmentent dans la partie de la gaine cathodique qui est située plus près de l'anode.

3. *Espace sombre cathodique (de Crookes).*— Lorsque les électrons acquièrent une énergie suffisante pour l'ionisation des atomes gazeux, l'intensité de la luminescence diminue et il se forme un deuxième espace sombre cathodique ou espace de Crookes. C'est ici que commencent les avalanches électroniques. Les atomes excités sont peu nombreux parce que la probabilité d'excitation pour de telles énergies des électrons est faible. La recombinaison des électrons et des ions est elle aussi peu probable du fait de leur grande vitesse relative. La mobilité des électrons étant sensiblement plus grande que celle des ions positifs, c'est la charge positive des ions lents qui prédomine dans cet espace.

4. *Lumière négative* ou *cathodique.*— En se développant, les avalanches électroniques assurent un haut degré d'ionisation du gaz, c'est pourquoi la conductivité des autres zones de la décharge est beaucoup plus élevée que celle du domaine de chute de tension cathodique et la variation du potentiel y est faible, de sorte que les charges se déplacent sans subir presque aucune accélération par le champ. Leur mouvement d'ensemble se transforme rapidement en un mouvement désordonné, l'énergie moyenne diminue et devient insuffisante pour l'ionisation des atomes gazeux. La probabilité d'excitation des atomes par des électrons secondaires produits par ionisation et par des électrons primaires ayant conservé une partie de leur énergie après l'acte d'ionisation augmente de nouveau. C'est ainsi qu'apparaît une nouvelle zone lumineuse appelée lumière négative ou cathodique. L'émission de radiation est due non seulement à la désexcitation des atomes excités mais également à la recombinaison des électrons lents et des ions positifs. A mesure que l'on s'éloigne de la cathode, la vitesse des électrons diminue progressivement, ce qui fait décroître la probabilité d'excitation et l'intensité de la lumière émise. La frontière de droite de cette zone peut être considérée comme une limite que peuvent atteindre les électrons accélérés dans l'espace sombre cathodique. La frontière nette de la lumière négative du côté de la cathode représente la limite de diffusion des électrons lents se dirigeant vers la cathode. Près de la frontière de la lumière négative ils sont arrêtés par le champ intense qui règne dans l'espace sombre cathodique. L'accumulation des électrons lents dans la zone de lumière négative conduit à la compensation de la charge positive des ions (fig. 11.7) et à une certaine baisse du potentiel.

5. *Espace sombre de Faraday.*— L'énergie des électrons diminue par suite des collisions inélastiques tant que les électrons ne deviennent capables d'effectuer que des collisions élastiques. La lumines-

cence décroît de nouveau d'où l'apparition d'une nouvelle zone obscure appelée espace sombre de Faraday.

6. *Colonne positive.*— La plus grande partie du tube à décharge est occupée par la colonne positive, c'est-à-dire une zone de gaz hautement ionisé (*plasma*) caractérisée par une concentration sensiblement identique des charges positives et négatives. La diffusion des porteurs de charge vers les parois du tube dans l'espace sombre de Faraday et dans la colonne positive a pour effet de provoquer une diminution de leur concentration dans la région centrale et une baisse de la conductivité. Il en résulte une légère élévation du potentiel le long de la colonne (fig. 11.7, *c*) et un échauffement du gaz électronique dans le champ électrique qui est porté à des températures auxquelles l'énergie des électrons devient suffisante pour l'ionisation du gaz dans la mesure nécessaire pour compenser le départ de charges vers les parois. La diffusion des charges vers les parois, le gradient de potentiel le long de la colonne et donc la température du gaz électronique sont d'autant plus faibles que le diamètre du tube à décharge est plus grand. Corrélativement, l'intensité de la lumière émise par le plasma excité par des chocs électroniques diminue lorsque le diamètre du tube augmente (une description plus détaillée des phénomènes qui se déroulent dans la colonne positive est donnée plus loin au § 11.4).

7,8. *Espace sombre anodique. Lumière anodique.*— Si les concentrations des charges positives et négatives sont à peu près les mêmes dans la colonne positive, elles deviennent différentes au voisinage de l'anode par suite du mouvement des ions positifs vers la cathode et des électrons vers l'anode. Il en résulte une croissance de l'intensité du champ électrique régnant entre la colonne et l'anode et l'apparition d'une *chute de tension anodique* nécessaire pour assurer la constance du courant total dans cette zone de la décharge. Le signe de la chute anodique dépend des dimensions de l'anode. Le courant circulant vers l'anode se détermine par le nombre d'électrons qui diffusent à partir de la colonne positive; si les dimensions de l'anode sont petites, ce courant peut se trouver inférieur au courant d'électrons qui s'en vont dans le circuit extérieur. Dans ce cas le potentiel de l'anode s'élève de telle sorte que le soutirage des électrons à la colonne positive augmente et le nombre d'électrons du plasma attirés vers l'anode devient égal au nombre d'électrons qui quittent l'anode pour le circuit extérieur (*chute anodique positive*). Lorsque les dimensions de l'anode sont suffisamment grandes, le courant d'électrons arrivant sur l'anode depuis la décharge excède le courant dans le circuit extérieur et, pour supprimer cette inégalité, le potentiel de l'anode baisse automatiquement (*chute anodique négative*). Le signe de la chute anodique dépend également en large part de la forme de la surface anodique et du degré de compensation de la charge spatiale négative des électrons par des ions positifs au voisinage de l'anode.

Lorsque la chute anodique est positive, les électrons en mouvement vers l'anode sont accélérés et acquièrent une énergie suffisante

pour l'excitation et même pour l'ionisation des atomes gazeux. C'est pourquoi une *lumière* (*8*) apparaît au voisinage immédiat de l'anode, étant séparée de la colonne positive par un *espace sombre anodique* (*7*).

L'entretien d'une décharge luminescente n'exige que la participation de ses zones cathodiques (*1* à *4*) qui assurent l'ionisation du gaz. La colonne positive est une région à conductivité élevée qui relie les zones cathodiques de la décharge à l'anode. Dans les zones cathodiques le mouvement ordonné des électrons l'emporte sur le mouvement désordonné, de sorte qu'en cas de rotation de la cathode par rapport à l'anode les zones cathodiques conservent leur position par rapport à la cathode alors que la partie restante de la décharge se trouve occupée par la colonne positive de forme quelconque dans laquelle les porteurs de charges se déplacent principalement par diffusion. Lorsque la distance entre l'anode et la cathode diminue, la colonne positive se raccourcit et peut disparaître complètement. A mesure que l'on rapproche l'anode de la cathode, l'espace sombre de Faraday et la lumière négative disparaissent eux aussi de même que la colonne positive. Lorsque l'anode s'approche de la frontière de la lumière négative située plus près de la cathode, c'est-à-dire lorsque l'anode est introduite dans la région où se forment les avalanches électroniques (zone *3* de la fig. 11.7), la décharge cesse si l'on n'élève pas, pour son entretien, l'efficacité des processus d'ionisation en augmentant à cet effet la tension appliquée au tube (on dit alors que l'on a affaire à une *décharge contrariée*).

Lors du passage de la décharge sombre à la décharge luminescente la longueur de la zone, dans laquelle croît la tension, diminue brusquement par suite du développement de la charge spatiale, de sorte que l'intensité du champ dans cette zone augmente. Il en résultent des conditions plus favorables pour la formation des avalanches électroniques dans les zones cathodiques de la décharge qui peut donc être entretenue pour des tensions inférieures à la tension d'amorçage. La tension assurant l'entretien de la décharge est voisine de la chute de tension dans le domaine cathodique de la décharge (à la *chute cathodique normale* V_{kn}), elle en diffère par la valeur de la chute anodique et de la chute de tension dans la colonne positive.

Dans la décharge luminescente, la chute cathodique normale ne dépend pas du courant, elle se détermine par le type de gaz et par le matériau constituant la cathode. On peut considérer de façon approchée que

$$V_{kn} = \eta \ln (1 + 1/\gamma), \tag{11.49}$$

où $\eta = \alpha/\mathscr{E}$. Comme le montrent les résultats des expériences, quelles que soient les cathodes, elles satisfont pour un même gaz à l'égalité suivante:

$$V_{kn} = Ke\varphi, \tag{11.50}$$

où K est un facteur de proportionnalité déterminé par le type de gaz; $e\varphi$, le travail de sortie de la cathode.

En régime de décharge luminescente normale, la densité du courant j_n est elle aussi constante, alors que le courant I se détermine par l'aire de la partie de la cathode occupée par la décharge. Lorsque les courants sont faibles, la décharge n'occupe qu'une petite partie de la surface de la cathode. Au fur et à mesure que le courant croît, la surface occupée par la décharge augmente tant qu'elle ne devient égale à toute la surface de la cathode. La nature des forces qui sont à l'origine de ce phénomène n'est pas encore claire.

Comme il résulte de la loi de la similitude des décharges, la densité du courant j_n dans une décharge luminescente normale est proportionnelle au carré de la pression du gaz, car le rapport j_n/p^2 est un invariant d'une telle transformation. De la même loi il découle que le produit de la pression par la longueur de la zone de chute cathodique est constant pour un gaz donné et un matériau de la cathode donné.

Lorsque toute la surface de la cathode est occupée par la décharge, la croissance du courant de décharge ne peut être assurée que par l'intensification des processus γ sur la cathode, ce qui exige d'augmenter la chute cathodique et donc la tension appliquée au tube à décharge. La décharge se transforme dans ce cas en une *décharge luminescente anormale*, et la chute cathodique V_{ka} peut s'accroître jusqu'à 10^3 V. L'augmentation de la densité du courant j_a dans la décharge luminescente anormale est due au bombardement de la cathode par des ions rapides et des atomes neutres et surtout à l'émission photoélectronique à partir de la cathode sous l'action du rayonnement ultraviolet émis par le domaine cathodique de la décharge. Dans ce cas la zone de lumière négative s'élargit, et l'intensité de la lumière s'accroît par suite de l'augmentation du nombre et de l'énergie des électrons.

La chute cathodique anormale est liée à la chute cathodique normale par une relation empirique

$$V_{ka} = V_{kn} + \frac{C}{p}(j_a - j_n)^{1/2}, \qquad (11.51)$$

où C est une constante qui se détermine par le type de gaz et le matériau constituant la cathode.

Lorsque le courant de décharge atteint une valeur déterminée dépendant du matériau et de la forme de la cathode ainsi que du type de gaz et de sa pression, la décharge luminescente anormale se transforme brusquement en une décharge d'arc autonome.

Décharge autonome par arc. — Lorsqu'on diminue la résistance placée en série avec le tube où se produit la décharge, le courant anodique augmente, alors que la distance d_k diminue à tel point que le nombre et les énergies des ions qui bombardent la cathode deviennent suffisants pour provoquer une élévation appréciable de sa température. A partir d'un certain point de la surface de la cathode, plus chaud que les autres, commence l'émission thermoélectronique qui donne naissance à de nouvelles avalanches électroniques et provo-

que, par conséquent, une intensification du faisceau d'ions qui bombardent la cathode. L'augmentation du courant de décharge entraîne une élévation de la chute de tension dans la résistance ballast et par là même une baisse de la tension sur le tube, de sorte que les conditions de formation des avalanches deviennent moins favorables et la décharge ne peut s'entretenir qu'à partir de la portion la plus chauffée de la cathode. Suivant sa section, la décharge sera limitée justement par cette région (*tache cathodique*) à très haute densité du courant pouvant atteindre 10^{11} A/m^2. A la différence de la décharge luminescente, l'éjection des électrons par la cathode est due mainte-

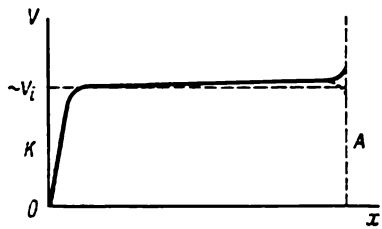


Fig. 11.8

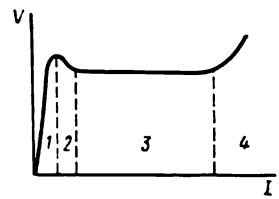


Fig. 11.9

nant à l'émission thermoélectronique et non aux processus γ. Le courant de décharge croît brusquement, et la décharge se transforme en une décharge d'arc autonome.

L'émission thermoélectronique est l'une des causes possibles déterminant l'apparition d'une décharge en arc. La théorie de la tache cathodique n'est pas encore définitivement élaborée. Quant à l'émission d'électrons par la cathode, il existe des points de vue différents. A ce qu'il paraît, le mécanisme le plus probable de l'arrachement des électrons à la cathode est l'émission thermoélectronique par champ, c'est-à-dire la combinaison de l'excitation thermique des électrons avec un champ électrique intense dans le domaine cathodique de la décharge, champ qui fait varier la forme de la barrière de potentiel à la surface de la cathode. Dans des conditions déterminées, cette émission cède sa place à l'émission thermoélectronique (avec des pressions élevées du gaz et des cathodes refractaires) ou à l'émission de champ (en présence de films diélectriques sur la surface de la cathode ainsi que dans des cathodes fortement vaporisables).

A la différence de la décharge luminescente, la longueur de la zone de chute cathodique est limitée dans la décharge en arc par le libre parcours moyen de l'électron, et la chute cathodique est approximativement égale au potentiel d'ionisation V_i des atomes gazeux (fig. 11.8). Pour une haute densité du courant, cette différence de potentiel est suffisante pour maintenir, à l'aide du bombardement ionique, une température convenable de la tache cathodique. D'un autre côté elle n'est pas suffisante pour que les électrons éjectés par la cathode puissent acquérir une énergie nécessaire à l'ionisation des

atomes gazeux. La longueur de la zone de chute cathodique est si petite (10^{-8} à 10^{-6} m) que l'intensité du champ atteint des valeurs capables de provoquer une émission de champ même dans le cas où la chute cathodique est faible.

Dans la zone de chute cathodique les électrons ne heurtent pratiquement pas les atomes du gaz et se meuvent suivant les mêmes lois que dans une diode à vide.

La zone de chute cathodique est suivie de la colonne de la décharge en arc qui diffère de la colonne positive de la décharge luminescente par une plus haute densité de courant. Suivant la pression du gaz, la colonne de la décharge présente des particularités qui seront examinées avec plus de détail au § 11.4.

La chute de tension totale dans la décharge vaut la somme de la chute cathodique, de la différence de potentiel sur la colonne positive et de la chute anodique. De même que dans la décharge luminescente, la chute anodique peut être positive ou négative selon les dimensions et la forme de l'anode.

Décharge d'arc non autonome. — Une telle décharge apparaît dans des appareils ioniques avec cathode thermoélectronique chauffée par une source extérieure. Les processus d'ionisation et la répartition de potentiel dans l'intervalle de décharge sont similaires à des processus analogues dans la décharge par arc autonome. La caractéristique courant-tension de la décharge d'arc non autonome est représentée sur la fig. 11.9.

Pour de faibles tensions anodiques (inférieures à V_i), le courant anodique circulant entre la cathode et l'anode est analogue au courant dans une diode à vide (correction faite pour des collisions élastiques entre les électrons et les atomes du gaz), ce qui correspond au tronçon *1* de la courbe de la fig. 11.9. Lorsqu'on augmente la tension anodique en la portant à une valeur de l'ordre du potentiel d'ionisation V_i du gaz, une colonne de plasma commence à se former, de même que dans la décharge autonome, et la répartition de potentiel devient voisine de celle représentée sur la fig. 11.8.

Après l'amorçage de la décharge non autonome en régime d'arc la tension sur le tube à décharge subit une petite baisse par rapport à V_i (tronçon *2*). La possibilité de l'entretien de la décharge pour $V < V_i$ est liée à la probabilité accrue d'ionisation par cascades lorsque la densité du courant est suffisamment grande.

La composante électronique du courant, qui est supérieure de quelques ordres de grandeur à la composante ionique, est limitée par la charge d'espace négative des électrons existant au voisinage de la cathode. La croissance du courant sur le tronçon *3* de la caractéristique courant-tension est liée à une neutralisation progressive du champ de la charge spatiale négative par le champ des ions positifs qui augmente avec le courant et l'intensification du processus d'ionisation qui lui est lié. La charge spatiale négative des électrons produit un minimum de potentiel au voisinage de la cathode qui arrête les électrons. Lorsque le courant augmente, la valeur du

minimum diminue, ce qui permet de commander le courant électronique sans faire varier la tension anodique qui reste donc constante. A l'instant où le minimum de potentiel disparaît sous l'action du champ des ions positifs, le courant électronique débité par la cathode devient égal au courant d'émission, de sorte que pour augmenter encore le courant il est nécessaire d'élever la tension anodique pour renforcer les processus γ et les processus d'ionisation (tronçon *4*). Dans le cas d'une forte augmentation du courant, la décharge non autonome peut se transformer en une décharge par arc autonome avec la caractéristique courant-tension comportant une partie tombante.

La décharge en régime d'arc dans un tube avec cathode chaude peut s'effectuer même pour des tensions anodiques très petites, inférieures au potentiel d'excitation des atomes du gaz. L'ionisation du gaz peut s'effectuer dans de telles conditions du fait que la charge d'espace produite par des ions positifs crée, au voisinage de la cathode, un maximum de potentiel voisin du potentiel d'excitation rendant possible une ionisation par cascades.

§ 11.4. Plasma à décharge gazeuse

Notions fondamentales. — On appelle *plasma* un état du gaz caractérisé par un degré d'ionisation considérable et par une quasi-neutralité électrique.

Le *degré d'ionisation* $\varkappa$ est égal au rapport du nombre d'atomes ionisés ou de molécules ionisées au nombre total de particules lourdes contenues dans le volume occupé par le gaz et se détermine pour une large part par la température du gaz T_g et par sa pression p. Lorsque le degré d'ionisation est petit, on dit que l'on a un *plasma faiblement ionisé* ou *à basse température* dans lequel l'énergie moyenne des particules est inférieure à l'énergie d'ionisation des atomes. Un autre cas extrême est représenté par un *plasma chaud* ou *à haute température* caractérisé par un degré d'ionisation voisin de l'unité et formé uniquement par les électrons et les ions.

Le plasma à décharge gazeuse est un plasma à basse température. Sa température ne dépasse généralement pas 10^4 à 10^5 K, et la concentration des particules chargées n'excède pas 10^{21} m^{-3}. Un tel plasma est en règle générale faiblement ionisé. C'est seulement dans des décharges à forte intensité de courant, qui se produisent dans le cas de l'explosion électrique des fils métalliques, que la température du plasma s'élève jusqu'à 10^5 K avec une ionisation pratiquement totale.

Dans ce qui suit nous ne considérons que le plasma à basse température.

La *quasi-neutralité* signifie que les concentrations des charges de signes contraires sont sensiblement égales, c'est-à-dire qu'on peut considérer le plasma, dans des volumes suffisamment grands, comme étant électriquement neutre. Il convient toutefois de noter que tout

nombre de particules chargées de signes opposés ne constitue pas un plasma quasi neutre. On peut dire que l'on a affaire à un plasma seulement dans le cas où une augmentation locale accidentelle de la concentration des charges d'un signe a pour effet de produire un champ électrique qui provoque une redistribution des particules chargées dans l'espace et l'égalisation des concentrations des charges de signes contraires. Si les concentrations des particules chargées sont faibles, leurs actions mutuelles sont peu importantes et on peut considérer que les particules se déplacent les unes indépendamment des autres. Ceci signifie que le plasma ne peut pas être formé par un petit nombre de particules chargées. Un gaz ionisé ne peut être considéré comme un plasma que si les concentrations électronique et ionique sont suffisamment fortes pour provoquer l'apparition de champs électriques intenses lorsque l'équilibre des charges se trouve troublé.

Les calculs montrent que le critère de présence d'un plasma quasi neutre, et non d'un système de particules distinctes pratiquement n'interagissant pas, est la concentration des particules chargées telle que la dimension de la région occupée par le gaz soit beaucoup plus grande que le *rayon de Debye* r_D, dimension caractéristique dépendant de la concentration des charges. Si les dimensions d'une région sont de l'ordre de r_D, l'intensité du champ électrique produit à l'intérieur de cette région est trop faible pour assurer l'égalisation des concentrations des charges de signes contraires et, à la différence de tout le volume, le plasma n'y est pas quasi neutre.

Le rayon de Debye est un paramètre fondamental du plasma. Sa signification physique devient claire si l'on considère la répartition du potentiel V d'une certaine charge e_j introduite dans le plasma. La résolution de l'équation de Poisson donne pour $V(r)$ l'expression suivante :

$$V(r) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{e_j}{r} \exp\left(-\frac{r}{r_D}\right), \qquad (11.52)$$

où r est la distance à la charge.

Comme le montre l'expression (11.52), à la différence du vide où le potentiel est proportionnel à $1/r$, dans le plasma le potentiel décroît avec la distance suivant une loi exponentielle, et à une distance de l'ordre de r_D l'action que le champ de la charge introduite dans le plasma exerce sur les autres charges est compensée du fait de la redistribution des particules chargées dans le plasma. Ainsi, r_D détermine la distance à laquelle le champ coulombien de toute charge du plasma est compensé par des charges de signe contraire qui l'entourent. C'est à une telle distance que pénètre dans le plasma un champ électrique statique extérieur dont l'intensité décroît du fait de l'effet d'écran dû au plasma suivant la loi $\mathscr{E}(x) = \mathscr{E}_0 \exp(-x/r_D)$, où $\mathscr{E}_0$ est l'intensité du champ à la frontière du plasma ; x, la distance comptée à partir de la frontière vers la profondeur du plasma.

Le rayon de Debye donné par la solution de l'équation de Poisson a pour valeur

$$r_D = \left(\sum_j \frac{e_j^2 n_j}{\varepsilon_0 k T_j} \right)^{-1/2}. \qquad (11.53)$$

Ici, n_j et T_j sont respectivement la concentration et la température des particules de sorte j de charge e_j; k est la constante de Boltzmann.

Parfois le rayon de Debye est représenté sous la forme $r_D = (r_{De}^{-2} + r_{Di}^{-2})^{-1/2}$, où $r_{De} = \left(\frac{\varepsilon_0 k T_e}{e^2 n_e}\right)^{1/2}$ et $r_{Di} = \left(\frac{\varepsilon_0 k T_i}{Z^2 e^2 n_i}\right)^{1/2}$ sont les rayons de Debye de l'électron et de l'ion (Z étant le nombre de charge de l'ion). Dans le cas particulier d'un plasma formé par des électrons et des ions à charge unique, à $T_e = T_i = T$ et $n_e = n_i = n$ m^{-3}, la formule (11.53) donne

$$r_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 k T}{2 e^2 n}} \approx 49 \sqrt{\frac{T}{n}}. \qquad (11.54)$$

Si L est la dimension linéaire du volume occupé par le gaz, la concentration minimale des charges d'un signe pour laquelle est réalisée la condition de quasi-neutralité du plasma (pour $L = r_D$) a pour expression

$$n_{min} \approx 2{,}4 \cdot 10^3 \; T/L^2. \qquad (11.55)$$

Pour $L = 10^{-2}$ m et $T = 10^4$ K, on a $n_{min} \approx 2{,}4 \cdot 10^{11}$ m^{-3}, pour $L = 10^{-1}$ m et $T = 10^4$ K, $n_{min} \approx 2{,}4 \cdot 10^9$ m^{-3}.

Dans le plasma à décharge gazeuse le rayon r_D ne dépasse pas en règle générale 10^{-4} m si bien que la condition $L \gg r_D$ est pratiquement toujours satisfaite.

Dans le cas général le plasma doit être considéré comme un mélange de divers gaz : électronique, ionique, photonique ainsi que du gaz formé par les atomes et molécules neutres. Pour caractériser l'état énergétique de chaque gaz, on introduit les notions de températures électronique T_e, ionique T_i, photonique T_{phot} et de température du gaz T_g bien que ce n'est pas toujours que la forme exacte de la fonction de distribution des particules selon leur énergie puisse être définie.

Si le plasma est dans l'état d'équilibre thermodynamique, $T_e = T_i = T_{phot} = T_g = T$ et grad $T = 0$, c'est-à-dire que $T(x, y, z) = C^{te}$. On dit alors que le plasma est *isotherme*. Dans les conditions réelles, lorsque le plasma est soumis à l'action des agents extérieurs, la température devient fonction de la coordonnée, mais si les températures des composantes du plasma sont égales en tout point de l'espace, on dit que le plasma est *quasi isotherme*. Or, dans la décharge gazeuse on a le plus souvent affaire à un plasma *non isotherme* dans lequel les températures des composantes en chaque point diffèrent notablement du fait que l'énergie de la source extérieure est commu-

niquée à un des constituants, en premier lieu, aux électrons, et ces derniers n'arrivent pas à la transmettre au cours des collisions aux ions et aux atomes gazeux.

Les paramètres du plasma dépendent de façon substantielle de la pression du gaz, ce qui rend difficile la construction d'une théorie unifiée du plasma. On est donc amené à considérer séparément les processus qui se déroulent dans la colonne de plasma d'une décharge dans les gaz à basse pression et à haute pression.

Plasma à basse pression. — La colonne à basse pression (inférieure à 10^3 Pa) représente un plasma non isotherme dans l'état hors d'équilibre bien prononcé.

La luminescence de la colonne est uniforme, pourtant sous certaines conditions (dans un intervalle déterminé de variation de courants et de pressions dépendant du type de gaz), l'uniformité de la colonne le long de l'axe du tube se trouve troublée, de sorte que l'intensité du champ, la concentration des charges, la température électronique et l'intensité de la lumière émise deviennent des fonctions périodiques de la coordonnée longitudinale. Dans ce cas, la décharge est dite *stratifiée*, alors que les couches lumineuses qui alternent avec des espaces sombres de la colonne sont appelées *strates*. Les strates sont immobiles ou se déplacent à une vitesse de l'ordre de celle du son, le plus souvent de l'anode vers la cathode, de plus, par suite de leur grande vitesse la colonne semble être uniforme, de sorte que les strates ne peuvent s'observer qu'à l'aide de méthodes spéciales, par exemple, de méthodes stroboscopiques. La vitesse de mouvement des strates est d'autant plus grande que la pression du gaz est plus basse. La période spatiale, c'est-à-dire la distance entre les centres des strates voisines, est égale à quelques diamètres du tube à décharge. L'apparition de strates caractérise surtout les décharges dans les gaz inertes.

Les strates sont des domaines d'ionisation accélérée en mouvement liée aux ondes du champ électrique. La formation de strates est vraisemblablement liée à l'ionisation en cascades des atomes métastables du gaz.

Lorsque les pressions du gaz ne sont pas très faibles, le libre parcours moyen des particules est beaucoup plus petit que les dimensions de l'espace occupé par le plasma si bien que les particules subissent de nombreuses collisions sur leur parcours. En même temps, on peut, à la différence des hautes pressions, négliger la recombinaison en volume et ne tenir compte que de la recombinaison des charges sur les parois du tube à décharge.

Les électrons accélérés dans le domaine cathodique de la décharge dépensent leur énergie pour l'ionisation et l'excitation des atomes gazeux et arrivent donc dans la colonne de la décharge avec de faibles énergies cinétiques. La colonne de la décharge possède une conductivité élevée, de sorte qu'aucune différence de potentiel considérable ne s'y manifeste pas et le mouvement des charges est essentiellement désordonné. Pourtant le départ des charges vers les parois

et leur recombinaison ultérieure ont pour effet de provoquer la formation dans le plasma de charges spatiales et par là même de champs longitudinaux et transversaux qui font naître dans la vitesse des charges une composante dirigée et augmentent par conséquent la vitesse d'ionisation nécessaire pour compenser la perte de charges. Le long de la colonne de la décharge il s'établit automatiquement une certaine petite intensité longitudinale du champ électrique $\mathscr{E}_l$ qui est d'après la loi de la similitude des décharges inversement proportionnelle au rayon du tube. La valeur de $\mathscr{E}_l$ est pratiquement constante suivant toute la colonne de la décharge si bien qu'en la multipliant par la longueur de la colonne on peut calculer la chute

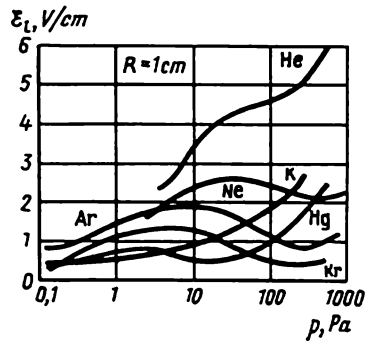


Fig. 11.10

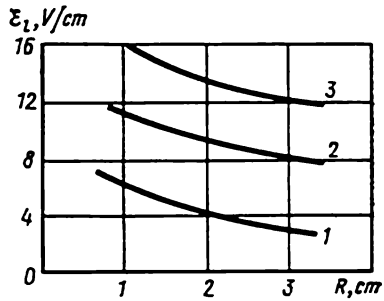


Fig. 11.11

de tension qui, étant ajoutée à la chute cathodique et à la chute anodique, donne la chute de tension globale dans le tube à décharge.

La variation de $\mathscr{E}_l$ en fonction de la pression p est représentée pour certaines substances sur la fig. 11.10. A basse pression, l'augmentation de $\mathscr{E}_l$ est liée aux pertes de l'énergie des électrons pour l'excitation des atomes et, à haute pression, à la diminution du libre parcours moyen de l'électron et donc de la probabilité d'ionisation du gaz (l'ionisation du gaz exige maintenant des intensités $\mathscr{E}_l$ plus fortes).

Comme il fallait s'y attendre, l'intensité $\mathscr{E}_l$ diminue lorsque le rayon R du tube augmente parce que les pertes de particules chargées sur les parois diminuent et leur durée de vie augmente. ce qui signifie que l'état stationnaire peut être maintenu pour une vitesse d'ionisation plus faible. La fig. 11.11 montre les courbes de variation $\mathscr{E}_l$ (R) pour la décharge dans les vapeurs de mercure. Les courbes *1*, *2* et *3* correspondent à des pressions de 300, 1000 et 1600 Pa respectivement.

La concentration des particules chargées peut être considérée comme constante tout au long de la colonne de la décharge si l'on ne tient pas compte des frontières du côté de la cathode et de l'anode. Quant à la répartition radiale de la concentration et de la conductivité, elle est nettement non uniforme. En résolvant l'équation

de diffusion ambipolaire [v. formule (11.84)] pour la colonne de décharge dans un tube cylindrique de rayon R, on peut obtenir l'expression pour la répartition radiale de la concentration des électrons :

$$n_e(r) = n_{e0} J_0 (2{,}4\, r/R), \tag{11.56}$$

où n_{e0} est la concentration des électrons sur l'axe de la décharge ; J_0 la fonction de Bessel d'ordre zéro, dont la courbe est représentée sur la fig. 11.12.

L'intégration de l'expression (11.56) permet de lier la concentration moyenne des électrons suivant la section $n_{e\,moy}$ avec la concentration des électrons sur l'axe :

$$n_{e0} = 2{,}3 n_{e\,moy}. \tag{11.57}$$

Compte tenu du fait que le courant anodique I se détermine essentiellement par la composante électronique, on peut écrire

$$I \approx \pi R^2 e \mu_e \mathscr{E}_l n_{e\,moy} = \frac{\pi R^2}{2{,}3} e \mu_e \mathscr{E}_l n_{e0}, \tag{11.58}$$

où μ_e est la mobilité des électrons.

En plus de la non-uniformité radiale de la concentration électronique, on observe dans la décharge une variation appréciable de la

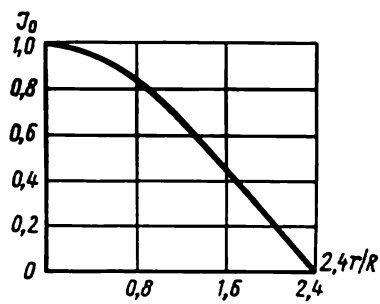


Fig. 11.12

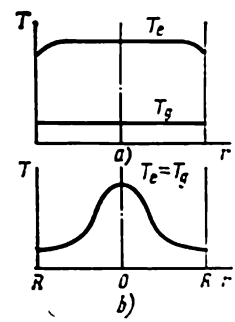


Fig. 11.13

température du gaz électronique en fonction du rayon du tube. Cette variation devient de plus en plus marquée lorsque la pression augmente : la fig. 11.13, *a* correspond à une basse pression, et la fig 11.13, *b* à une haute pression. Le plasma à basse pression est non isotherme, la température de ses constituants est nettement différente. Accélérés par le champ $\mathscr{E}_l$, les électrons, porteurs de charge dans le plasma, ne dépensent qu'une partie insignifiante de leur énergie pour l'augmentation de la vitesse des particules lourdes du gaz au cours des collisions élastiques, ce qui s'explique par une grande différence entre les masses des particules entrant en interaction. C'est pourquoi la température du gaz électronique atteignant plusieurs dizaines de milliers de degrés (kT_e étant de l'ordre de plusieurs électrons-volts)

est très supérieure à la température du gaz et à la température ionique qui ne se chiffrent que par quelques milliers de degrés (kT_i étant de l'ordre de quelques dixièmes d'électron-volt). Sous l'effet du champ $\mathscr{E}_l$ la température électronique est maintenue à un niveau suffisant pour assurer une ionisation partielle des atomes gazeux qui compense la perte des particules chargées au cours de la diffusion ambipolaire. Aussi, en résolvant conjointement l'équation qui détermine le nombre d'actes d'ionisation du gaz par les électrons et l'équation de la diffusion ambipolaire, peut-on obtenir une expression permettant de déterminer la température électronique T_e. Le calcul conduit à une équation transcendante de la forme

$$\left(\frac{eV_i}{kT_e}\right)^{-1/2} \exp\left(\frac{eV_i}{kT_e}\right) = 1{,}16 \cdot 10^5 (SpR)^2, \qquad (11.59)$$

où S est un facteur variant avec la nature du gaz.

L'équation (11.59) montre que la variation de T_e/V_i en fonction de SpR est universelle, valable pour tous les gaz. L'augmentation de pR entraîne une diminution de la perte de particules chargées et donc une baisse de $\mathscr{E}_l$. Ceci explique pourquoi l'énergie des électrons et la température électronique T_e diminuent lorsque le rayon du tube et la pression du gaz augmentent.

Connaissant les températures électronique et ionique, on peut calculer les densités du courant électronique désordonné et du courant ionique dans le plasma (nombre de charges passant par unité de surface en unité de temps):

$$\left.\begin{aligned} j_e &= 2{,}48 \cdot 10^{-16} n_e \sqrt{T_e}, \\ j_i &= 4{,}96 \cdot 10^{-16} n_i \sqrt{\frac{m_e}{M_i} T_i}. \end{aligned}\right\} \qquad (11.60)$$

Ici, n_e et n_i sont les concentrations des électrons et des ions positifs respectivement.

Au cours de la diffusion ambipolaire les électrons, dont la mobilité est plus grande que celle des ions, chargent la paroi du tube à décharge en produisant un champ qui ralentit les électrons et accélère les ions positifs. Le saut de potentiel à la surface de la paroi

$$\Delta V_s = \frac{kT_e}{e} \ln \frac{j_e}{j_i} \qquad (11.61)$$

se produit dans une couche d'épaisseur

$$\delta = 2{,}33^{1/2} \cdot 10^{-3} \left(\frac{m_e}{M_i}\right)^{1/4} \frac{(\Delta V_s)^{3/1}}{j_i^{1/2}} \qquad (11.62)$$

qui est légèrement supérieure à r_D. Pour une décharge dans les vapeurs de mercure le potentiel de la paroi est inférieur de $\Delta V_s = 5$ à 10 V au potentiel du plasma.

L'énergie obtenue par les électrons de la part du champ de la décharge est dépensée au cours des collisions élastiques et inélasti-

ques avec les atomes du gaz. La partie de l'énergie, dépensée lors des diverses interactions pour différentes pressions et différents courants de décharge, peut être évaluée à l'aide de diagrammes du bilan énergétique construits par Klarfeld pour la colonne de la décharge dans les vapeurs de mercure (la fig. 11.14, *a* correspond à des densités de courant de l'ordre de plusieurs ampères par centimètre carré, et la fig. 11.14, *b*, à des densités de l'ordre de quelques milliampères par centimètre carré). En ordonnées on a porté, en unités relatives, toutes les sortes de pertes dans la colonne de la décharge: pour l'échauffement du gaz par suite des collisions élastiques des électrons avec les atomes η_{el}, pour l'ionisation du gaz η_i, pour l'excitation des radiations résonnante η_r et non résonnante η_n dans le

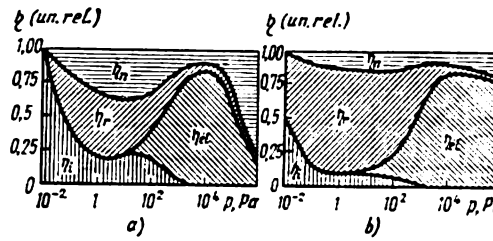


Fig. 11.14

gaz. Ces diagrammes montrent que dans les décharges à très basse pression une partie importante de l'énergie des électrons est dépensée pour l'ionisation des atomes du gaz. Aux très basses pressions, le plasma a encore d'autres particularités. Le libre parcours moyen des électrons et des ions peut devenir plus grand que le rayon du tube à décharge. Le calcul de la température électronique et de la composante longitudinale de l'intensité du champ électrique nous conduit dans ce cas aux expressions suivantes:

$$\left.\begin{aligned} T_e &= eV_i\left[k\ln\left(\frac{4Rk_1pV_i}{s_0\sqrt{\pi}}\sqrt{\frac{M_i}{m_e}}\right)\right]^{-1}, \\ \mathscr{E}_i &= 2\left\{\frac{s_0kT_e\left[V_i+\left(2{,}7+\ln\sqrt{\frac{M_i}{2m_e}}\right)\frac{kT_e}{e}\right]}{0{,}815e\Lambda_eR\sqrt{\pi}}\right\}^{1/2}; \end{aligned}\right\} \quad (11.63)$$

où k_1 est une constante dépendant du type de gaz; $s_0 = 0.7722$.

La variation de la température électronique T_e en fonction de Rp aux très basses pressions est montrée pour quelques substances sur la fig. 11.15.

Plasma à haute pression. — Comme on peut le voir sur la fig. 11.14, lorsque la pression augmente, le rôle des collisions élastiques devient plus important, par conséquent, la température du gaz s'élève. En même temps le libre parcours moyen des électrons diminue, la fréquence de collisions augmente et l'échange d'énergie entre les élec-

trons et les particules lourdes du gaz s'améliore. C'est pourquoi, lorsque la pression augmente, les valeurs de T_e et de T_g se rapprochent (fig. 11.13 et 11.16), le caractère de ce rapprochement dépendant du type de gaz. Dans le mercure les deux températures deviennent à peu près égales pour des pressions de l'ordre de 10^4 Pa, alors que dans l'air ceci n'a lieu que pour $p > 8 \cdot 10^4$ Pa. On peut considérer que le plasma de tous les gaz (excepté les gaz inertes à faibles

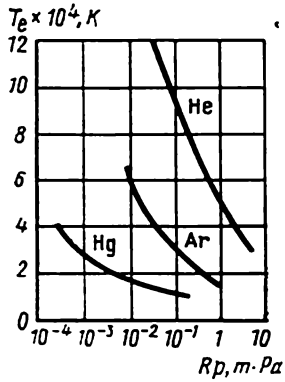


Fig. 11.15

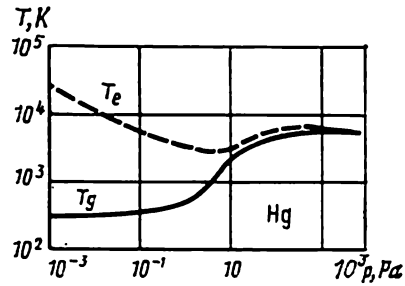


Fig. 11.16

intensités de courant) est quasi isotherme pour une pression supérieure à la pression atmosphérique et que les températures de tous ses constituants sont égales.

Une élévation de la pression du gaz au-delà de 10^2 à 10^3 Pa a aussi pour effet de provoquer la *contraction* de la colonne positive de la décharge (*formation de filaments*), qui s'approche de l'axe du tube, c'est-à-dire de la région des plus hautes valeurs de la température et de la conductivité. Dans la colonne positive contractée de l'arc la décroissance de $n_e(r)$ est sensiblement plus brusque que suivant la fonction de Bessel (11.56). Une telle variation de $n_e(r)$ peut avoir lieu si, premièrement, la fréquence de création de particules chargées (fréquence d'ionisation) ν_i commence à décroître brusquement dans le sens de l'axe vers les parois et, deuxièment, la recombinaison en volume l'emporte sur la diffusion des particules vers les parois du tube et les électrons ne s'en vont pas loin de l'endroit où ils sont créés. Ces deux facteurs prennent de l'importance lorsque le courant de décharge augmente en provoquant un échauffement considérable du gaz.

La chute de température dans le sens de l'axe du tube vers ses parois a pour effet une diminution de la concentration N_0 du gaz suivant l'axe et donc une augmentation du rapport $\mathscr{E}_i/N_0$ et une croissance exponentielle de ν_i. La variation de la fréquence d'ionisation en fonction de la température peut se décrire par la formule

$$\nu_i = \varphi(T_g)\, e^{-B/T_g}, \qquad (11.64)$$

où φ (T_g) est une fonction faiblement variant avec la température ; B/T_g, l'exposant de l'exponentielle dont la valeur est considérablement supérieure à l'unité.

Il en résulte qu'une inhomogénéité, même peu importante, de T_g entraîne une inhomogénéité considérable de la concentration des électrons et de la densité du courant suivant le rayon et en dernier ressort une inhomogénéité de la température, puisque dans les conditions où la recombinaison en volume est prépondérante, la chaleur dégagée dans chaque volume microscopique du plasma est proportionnelle à la densité locale du courant. Le renforcement de l'inhomogénéité radiale de la température augmente à son tour la contraction de la décharge. Lorsque la densité du courant est grande, c'est

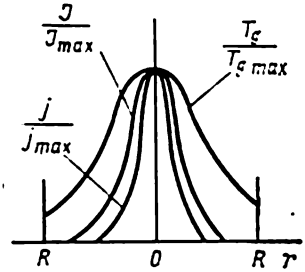


Fig. 11.17

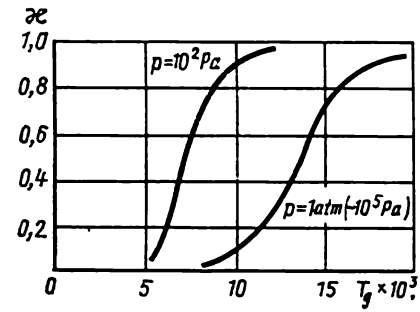


Fig. 11.18

l'ionisation par cascades, dont l'efficacité est proportionnelle à n_e^2, qui commence à jouer un rôle important et augmente davantage l'inhomogénéité de la variation n_e (r).

La conductivité des couches extérieures de la colonne positive de la décharge est d'autant plus basse que leur refroidissement est plus intense. Dans ces conditions, le courant de décharge passe par un canal plus étroit et la température du plasma près de son axe s'élève.

La fig. 11.17 montre la répartition de la température T_g, de la densité du courant j et de l'intensité du rayonnement J suivant le rayon de l'arc de la décharge dans les vapeurs de mercure pour $p \approx$ $\approx 10^5$ Pa. On voit sur cette figure que 99,4 % de tout le courant et 99,9 % de tout le rayonnement sont produits par la région où la température varie de $T_{g\ max}$ à $^2/_3 T_{g\ max}$.

Une élévation considérable de la température du gaz (jusqu'à 10^4 K) met au premier plan l'ionisation thermique. On peut montrer que le degré d'ionisation thermique d'un gaz en équilibre thermodynamique qui n'interagit pas avec le milieu environnant se détermine uniquement par la nature, la température et la pression de ce gaz. Dans le plasma à haute pression le départ des particules chargées vers les parois est rendu difficile et c'est la recombinaison en volume des électrons et des ions qui joue un rôle prépondérant. Aussi, en calculant le degré d'ionisation thermique peut-on considérer avec

une approximation suffisante que le plasma n'interagit pas avec le milieu environnant. On est alors conduit à l'*équation de Saha*

$$\frac{\varkappa^2}{1-\varkappa^2}\,p = AT_g^{5/2}e^{-\frac{eV_i}{kT_g}}, \qquad (11.65)$$

où A est une constante (de l'ordre de 10^{-2}).

La variation du degré d'ionisation du mercure en fonction de la température est montrée pour différentes pressions sur la fig. 11.18. Le degré d'ionisation du gaz augmente lorsque la température T_g s'élève et la pression p diminue. L'augmentation du degré d'ionisation quand la pression diminue est conditionnée en grande part par

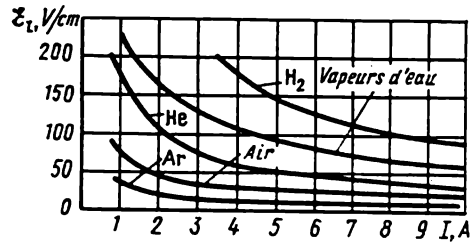


Fig. 11.19

le fait que la décroissance de la vitesse de recombinaison en volume dans le gaz est plus rapide que celle de la vitesse d'ionisation thermique.

Lorsque le courant de décharge augmente, la composante longitudinale de l'intensité du champ $\mathcal{E}_l$ diminue parce que la probabilité d'ionisation par cascades des atomes gazeux, qui exige des énergies plus faibles des électrons, devient plus forte (fig. 11.19, $p \approx 10^5$ Pa).

Rayonnement du plasma. — L'analyse des diagrammes du bilan énergétique dans la colonne positive de la décharge dans les gaz (v. fig. 11.14) montre qu'une partie importante de la puissance fournie par la source d'alimentation extérieure est dépensée pour le rayonnement du gaz ionisé dans les domaines visible, infrarouge et ultraviolet du spectre. Les résultats des mesures montrent que ce rayonnement se caractérise tant par un spectre continu que par un spectre de raies lié à divers mécanismes de l'émission des quanta. Enumérons les mécanismes du rayonnement les plus importants:

1. L'*émission spontanée* d'atomes, de molécules ou d'ions excités qui reviennent à l'état normal non excité avec émission de quanta d'énergie et de fréquence déterminées correspondant au passage d'un électron entre deux niveaux d'énergie. Le spectre du rayonnement est donc constitué de raies distinctes, et lors de l'émission de quanta par les molécules, on a un spectre de séries de raies (de bandes) parce qu'aux raies liées aux transitions entre niveaux des électrons se su-

perposent des raies dues à une variation quantifiée de l'énergie des mouvements de vibration et de rotation des atomes dans la molécule.

L'intensité de ce rayonnement dépend de la composition chimique du gaz et de la température T_e, elle augmente lorsque des atomes d'éléments lourds apparaissent dans le plasma. Lorsque T_e s'élève, les électrons dans les atomes peuvent être excités vers des états d'énergie de plus en plus élevés, si bien que le spectre du rayonnement se déplace vers le domaine ultraviolet.

2. Le *rayonnement de recombinaison* dû à la capture d'un électron libre à un des niveaux énergétiques d'un ion positif. Le spectre de ce rayonnement est continu mais si l'électron a été capté à un niveau excité, il peut passer ensuite au niveau fondamental avec émission de quantum, de sorte que le spectre du rayonnement de recombinaison peut être constitué par une superposition d'un spectre continu et d'un spectre de raies. L'intensité du rayonnement est directement proportionnelle au produit des électrons et des ions et inversement proportionnelle à la racine de la température électronique parce que la probabilité de recombinaison augmente lorsque la vitesse relative des électrons et des ions diminue.

3. Le *rayonnement de freinage* (*Bremsstrahlung*) d'électrons libres dû à une brusque variation de la vitesse de l'électron dans le champ électrique de l'ion ou de l'atome. La variation de l'énergie qui se transforme en énergie de quantum est comprise entre l'énergie cinétique d'un électron libre et zéro, de sorte que le spectre du rayonnement de freinage est continu. La majeure partie des quanta émis ont une énergie de l'ordre de kT_e, ce qui correspond aux domaines du visible et de l'infrarouge. L'intensité du rayonnement dans le cas d'un gaz hautement ionisé est proportionnelle au produit des concentrations des électrons et des ions ainsi qu'à la racine de la température électronique.

4. Le *rayonnement bêtatron* du plasma placé dans un champ magnétique constant. Sous l'action d'un champ magnétique extérieur les électrons du plasma décrivent des trajectoires fermées dans un plan perpendiculaire au vecteur $\vec{\mathcal{H}}$, ce qui donne lieu, en vertu des lois de l'électrodynamique, à un rayonnement dont l'intensité est proportionnelle à l'énergie de l'électron et au carré de l'intensité du champ. Le spectre de ce rayonnement est un spectre de raies contenant des fréquences multiples de la fréquence de Larmor ω_L. Le rayonnement bêtatron est fortement absorbé par le plasma, de sorte que seule une partie de son énergie est rayonnée vers l'extérieur.

D'après la composition spectrale on distingue aussi le rayonnement du plasma *résonnant* et *non résonnant*. Le rayonnement résonnant est dû aux passages des électrons des niveaux inférieurs excités au niveau fondamental non excité. Ses fréquences coïncident avec celles du rayonnement absorbé par l'atome en état fondamental. Les autres raies spectrales sont dues au rayonnement non résonnant. Le rapport entre ces deux types de rayonnement peut être déterminé pour différentes pressions à l'aide du diagramme du bilan

énergétique (v. fig. 11.14). Pour de fortes densités du courant et haute pression la plus grande partie de la puissance de la décharge est dépensée pour le rayonnement non résonnant, ce qui est utilisé pour la réalisation de lampes à arc au mercure de grande puissance à très haute pression.

Les conditions optimales pour le rayonnement résonnant sont réalisées avec des basses pressions (de l'ordre de 0,1 à 10 Pa).

Oscillations dans le plasma. — Du fait qu'entre les particules chargées s'exercent des forces d'interaction électrostatique à grande distance, le plasma se comporte comme un système d'oscillateurs couplés au sein duquel peuvent se propager divers types d'ondes.

La plasma est formé par deux sortes de particules chargées de masses très différentes et les oscillations qui y prennent naissance se répartissent donc en deux familles ou branches : à haute fréquence et à basse fréquence, ce qui est dans une certaine mesure analogue aux branches optique et acoustique que l'on observe dans un réseau cristallin. Les deux branches correspondent à des oscillations longitudinales pour lesquelles la direction de propagation (vecteur d'onde $\mathbf{k}$) se confond avec la direction dans laquelle oscille le vecteur intensité du champ électrique $\bar{\mathscr{E}}$. Les fréquences d'oscillations dépendent de la longueur d'onde, c'est-à-dire obéissent à des relations de dispersion bien déterminées.

Le type le plus simple d'oscillations longitudinales à haute fréquence dans le plasma est constitué par les *oscillations électroniques de Langmuir* de fréquence

$$\omega_p = \left(\frac{e^2 n_e}{\varepsilon_0 m_e}\right)^{1/2}, \tag{11.66}$$

que l'on appelle *fréquence de plasma*. On établit cette expression en procédant de la même façon que pour la fréquence des plasmons (v. § 8.4). Pour la décharge dans les gaz la fréquence ω_p se situe dans la bande de longueurs d'ondes décimétriques et centimétriques. En réalité, le plasma est le siège, surtout lorsqu'il est placé dans un champ magnétique, de beaucoup de types d'oscillations différents, mais on convient généralement de ne donner le nom d'oscillation de plasma qu'au type le plus simple d'oscillations dont la fréquence est voisine de ω_p. Les oscillations de plasma sont des oscillations des électrons du plasma par rapport aux ions qui peuvent être considérés de façon approchée comme immobiles sur le fond des électrons animés de grandes vitesses. Dans un plasma isotrope homogène les relations de dispersion pour les fréquences des oscillations électroniques s'écrivent sous la forme

$$\omega = \omega_p (1 + 3k^2 r_{De}^2)^{1/2}, \tag{11.67}$$

où k est le nombre d'ondes ; r_{De} le rayon de Debye de l'électron.

Les oscillations à basse fréquence correspondent aux oscillations des ions sur le fond de la densité non perturbée de la charge électronique. Les électrons arrivent à se redistribuer rapidement pendant

la durée des oscillations ioniques lentes et produisent une charge d'espace négative constante. La relation de dispersion pour les fréquences des oscillations ioniques est de la forme

$$\omega = \omega_{pi} \left\{ \left[1 + 3k^2 r_{Di}^2 \left(1 + \frac{1}{k^2 r_{De}^2} \right) \right] \left(1 + \frac{1}{k^2 r_{De}^2} \right)^{-1} \right\}^{1/2}, \quad (11.68)$$

où $\omega_{pi} = \left(\frac{Zm_e}{M_i}\right)^{1/2} \omega_p$ est la fréquence d'oscillations ioniques du plasma (Z et M_i étant respectivement le nombre de charge et la masse de l'ion) ; p_{Di} le rayon de Debye de l'ion, égal au quotient de la vitesse thermique des ions par la fréquence des oscillations ioniques du plasma.

Comme le montre la caractéristique de dispersion, la branche basse fréquence des oscillations peut être divisée en deux régions. Pour $k^2 \ll r_{De}^{-2}$, la fréquence d'oscillations ioniques est inférieure à ω_{pi} et $\omega \sim k$. Les ondes à basses fréquences correspondant à ces oscillations sont analogues à des ondes acoustiques qui se propagent dans un gaz neutre et ont été appelées *son ionique*. Les ondes de son ionique ne se propagent dans le plasma que pour $T_e \gg T_i$, dans le cas contraire elles s'amortissent fortement. Lorsque k augmente, les oscillations iono-sonores se transforment (pour $r_{De}^{-2} \ll k^2 \ll r_{Di}^{-2}$) en oscillations longitudinales des ions à la fréquence ω_{pi}, c'est-à-dire en oscillations ioniques du plasma.

Des ondes électromagnétiques transverses de fréquence supérieure à celle de plasma peuvent elles aussi se propager dans le plasma. Les conditions de leur propagation seront examinées de façon plus détaillée au sous-paragraphe « Diagnostic du plasma ».

Le procédé le plus simple permettant d'exciter des ondes dans le plasma consiste à le faire traverser par un faisceau d'électrons rapides. Le système plasma-faisceau qui en résulte étant instable, les oscillations y peuvent s'accroître du fait de l'énergie transférée au plasma par le faisceau. Cet échange d'énergie peut être très efficace vu que l'interaction s'effectue en volume.

Le principe d'interaction entre les faisceaux électroniques et les ondes se propageant dans le plasma peut être utilisé pour la réalisation d'amplificateurs et d'oscillateurs UHF de grande puissance dont les paramètres peuvent être commandés en faisant varier, par un procédé électrique, les propriétés du plasma.

En examinant les oscillations de plasma, il convient de revenir à la quasi-neutralité du plasma. Pour qu'un gaz soit quasi neutre il faut que la charge globale $\sum_j e_j n_j$ des particules constituantes soit nulle pendant des intervalles de temps suffisamment longs et à des distances suffisamment grandes. Les intervalles de temps et les dimensions des régions dans les limites desquelles la compensation mutuelle des charges peut être troublée s'appellent échelles temporelle et spatiale de séparation des charges.

Puisque les électrons oscillent dans le plasma à la fréquence ω_p, il est logique de supposer que pendant un temps $t \gg 1/\omega_p$ ils effectuent un grand nombre d'oscillations par rapport à la position d'équilibre et que le plasma tout entier, si on le considère pendant un laps de temps $t \gg \tau = 1/\omega_p$, se comporte comme un système quasi neutre. Comme échelle temporelle de séparation des charges dans le plasma on peut prendre la période des oscillations de plasma.

La dimension minimale de la région à l'intérieur de laquelle le plasma peut être considéré comme étant quasi neutre se détermine par la distance dont se déplace pendant le temps τ l'augmentation locale de la concentration des particules chargées. Cette distance, que l'on trouve en multipliant τ par la vitesse thermique des particules, est de l'ordre de grandeur de r_D, c'est-à-dire que comme échelle spatiale de séparation des charges dans le plasma il convient de prendre une distance de l'ordre du rayon de Debye et de considérer qu'à des échelles plus grandes que r_D le plasma est quasi neutre.

Permittivité et admittance complexe du plasma. — En plus d'un champ extérieur, le mouvement des électrons dans le plasma se détermine par les actes de collisions avec les particules du gaz. Si l'on ne tient pas compte de la distribution des électrons selon les vitesses en considérant que les vitesses de tous les électrons sont égales (théorie de l'« électron moyen »), l'équation du mouvement de l'électron dans un champ électrique variable $\bar{\mathscr{E}} = \bar{\mathscr{E}}_m e^{-i\omega t}$ peut s'écrire sous la forme

$$m_e \frac{d\mathbf{v}}{dt} + m_e \nu_m \mathbf{v} = -e\bar{\mathscr{E}}_m e^{-i\omega t}, \tag{11.69}$$

où ν_m est la fréquence moyenne (effective) de collisions des électrons avec les particules du gaz ; $\nu_m \mathbf{v}$, la variation de la vitesse due à la résistance que le milieu gazeux oppose au mouvement de l'électron.

En règle générale, les collisions élastiques sont plus fréquentes que les collisions inélastiques si bien que pour ν_m on peut prendre la fréquence de collisions élastiques avec transfert de l'impulsion des électrons aux particules lourdes du gaz que l'on calcule en tenant compte de la section de transport (v. § 11.1). L'équation (11.69) suppose que le libre parcours moyen des électrons est beaucoup plus petit que l'étendue du volume occupé par le plasma. Si l'on ne garde que des termes qui tiennent compte du mouvement périodique, la solution de cette équation se présente sous la forme

$$\mathbf{v} = -\mu_e \bar{\mathscr{E}}_m e^{-i\omega t}, \tag{11.70}$$

où $\mu_e = \dfrac{e}{m_e(\nu_m - i\omega)}$ est la mobilité de l'électron.

La mobilité de l'électron est une grandeur complexe, ce qui signifie que l'admittance du plasma dans un champ électrique varia-

ble comporte une composante active et une composante réactive. Si l'on exprime μ_e par la relation $\mu_e = \mu_e' + i\mu_e''$, où

$$\mu_e' = \frac{e\nu_m}{m_e(\nu_m^2+\omega^2)}, \qquad \mu_e'' = \frac{e\omega}{m_e(\nu_m^2+\omega^2)}, \tag{11.71}$$

les composantes active (conductance) et réactive (susceptance) de l'admittance $\sigma = \sigma' + i\sigma''$ peuvent se définir d'après la loi d'Ohm :

$$\mathbf{j} = \sigma\bar{\mathscr{E}} = \sigma'\bar{\mathscr{E}} + i\sigma''\bar{\mathscr{E}} = \mathbf{j}_a + i\mathbf{j}_r = -en_e\mathbf{v} = en_e\mu_e'\bar{\mathscr{E}} + ien_e\mu_e''\bar{\mathscr{E}}. \tag{11.72}$$

Ici, $\mathbf{j}_a$, μ_e', σ' sont respectivement les composantes actives de la densité du courant, de la mobilité des électrons et de l'admittance du plasma ; $\mathbf{j}_r$, μ_e'', σ'', leurs composantes réactives.

Il s'ensuit que

$$\sigma' = en_e\mu_e' = \frac{e^2n_e\nu_m}{m_e(\nu_m^2+\omega^2)}, \qquad \sigma'' = en_e\mu_e'' = \frac{e^2n_e\omega}{m_e(\nu_m^2+\omega^2)}. \tag{11.73}$$

Ainsi, le courant traversant le plasma placé dans un champ électrique variable comporte une composante active et une composante réactive, dont la tangente de l'angle de déphasage est $\operatorname{tg}\varphi = \sigma''/\sigma' = \omega/\nu_m$. Pour $\omega \gg \nu_m$, c'est-à-dire aux hautes fréquences du champ et basses pressions du gaz (plasma sans collisions), $\sigma' \ll \sigma''$ et le courant à travers le plasma n'est constitué que par sa composante réactive. L'augmentation de la fréquence des collisions entraîne l'apparition de la composante active du courant et donc des pertes par effet Joule. Pour $\omega \ll \nu_m$, c'est-à-dire aux basses fréquences du champ et hautes pressions du gaz, le plasma n'est traversé que par le courant actif. Si en plus d'un champ électrique le plasma est encore soumis à l'action d'un champ magnétique, il devient anisotrope et les vecteurs $\mathbf{j}$ et $\bar{\mathscr{E}}$ se trouvent liés l'un à l'autre par un tenseur d'admittance complexe.

Pour caractériser la décharge, on peut utiliser au lieu de l'admittance complexe la permittivité relative complexe du plasma $\varepsilon_r = \varepsilon_r' + i\varepsilon_r''$, où

$$\varepsilon_r' = 1 - \frac{\omega_p^2}{\nu_m^2+\omega^2}, \qquad \varepsilon_r'' = \frac{\omega_p^2\nu_m}{\omega(\nu_m^2+\omega^2)} \tag{11.74}$$

(ω_p étant la fréquence de plasma).

Les expressions (11.73) et (11.74) sont obtenues dans l'hypothèse de la théorie de l'« électron moyen » qui ne tient pas compte de la distribution réelle des électrons selon les vitesses. Dans le cas géné-

ral, la fréquence effective de collisions ν_m vaut la somme des fréquences de collisions de l'électron avec les particules de types différents : $\nu_m = \sum_l \nu_{ml}$ [v. formule (11.15)], la fréquence de collisions avec les particules de chaque sorte étant moyennée sur les vitesses compte tenu de la fonction de distribution $f_0(v)$:

$$\nu_{ml} = \langle \sigma_{ml}(v)\, v \rangle N_{0l}. \tag{11.75}$$

Pour $\nu_m \ll \omega$,

$$\nu_{ml} = -\frac{4\pi}{3} \int_0^\infty \sigma_{ml}(v)\, v^4 N_{0l} \frac{\partial f_0}{\partial v}\, dv. \tag{11.76}$$

Dans le cas de la distribution maxwellienne on a

$$\nu_{ml} = \frac{8}{3\sqrt{\pi}} \left(\frac{m_e}{2kT_e}\right)^{5/2} N_{0l} \int_0^\infty \sigma_{ml}(v)\, v^5 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT_e}\right) dv. \tag{11.77}$$

Les valeurs de ν_{ml} pour les collisions des électrons avec les atomes de divers gaz à des pressions de 10^2 à 10^5 Pa se situent dans le domaine des hyperfréquences (10^{10} à 10^{12} s^{-1}).

Dans les formules donnant σ et ε on utilise souvent le temps moyen τ_m de transfert de l'impulsion de l'électron à d'autres particules du gaz pour lequel on prend l'intervalle de temps moyen qui s'écoule entre deux collisions :

$$\tau_m = \frac{1}{\nu_m} = \left(\sum_l \langle \sigma_{ml} v \rangle N_{0l}\right)^{-1}. \tag{11.78}$$

Processus de transfert. — Les coefficients qui déterminent les processus de transfert dans le plasma peuvent être obtenus en principe par la résolution de l'équation cinétique de Boltzmann en tenant compte de la présence de champs extérieurs et de gradients de température et de concentrations de particules qui troublent la symétrie de la fonction de distribution. Sans résoudre cette équation, examinons brièvement quelques relations liées aux processus de transfert.

La *conductibilité électrique* du plasma est due au mouvement des électrons et des ions, or, la mobilité des ions étant beaucoup plus petite que celle des électrons, on peut négliger leur mouvement et ne considérer que la conductibilité électronique. L'influence des particules lourdes, y compris des particules neutres, sur la conductibilité électrique du plasma se traduit par la fréquence de collisions ν_m des électrons.

Lorsque $\omega \ll \nu_m$, c'est-à-dire pour des basses fréquences du champ électrique ou pour des hautes pressions du gaz, on peut considérer que pendant l'intervalle de temps séparant deux collisions successi-

ves le champ reste pratiquement inchangé. Dans ce cas le plasma est traversé par un courant purement actif de densité $\mathbf{j} = \sigma\bar{\mathscr{E}}$, où la conductivité σ est égale à celle dans un champ constant. En posant $\omega = 0$ dans l'expression (11.73), on obtient

$$\sigma = \frac{e^2 n_e}{m_e \nu_m} = \frac{e^2 n_e \tau_m}{m_e}, \tag{11.79}$$

où τ_m se calcule à l'aide de la formule (11.78). Dans un champ électrostatique, la mobilité des électrons est $\mu_e = \frac{e}{m_e \nu_m}$ et la vitesse de dérive $\mathbf{v}_{\text{der}} = -\frac{e}{m_e \nu_m}\bar{\mathscr{E}}$. Toutes ces relations correspondent à une valeur moyennée de la mobilité, car en réalité la fréquence de collisions ν_m et donc la mobilité μ_e dépendent de l'intensité du champ extérieur $\mathscr{E}$.

Les gradients de concentration des particules dans le plasma font naître des *courants de diffusion* qui sont donnés pour les particules de sorte k par l'expression

$$G_k = -D_k \operatorname{grad} n_k. \tag{11.80}$$

Ici, G_k est le nombre de particules de sorte k passant par unité de surface et de temps.

Le coefficient de diffusion est lié au libre parcours moyen et à la vitesse des particules de sorte k par la relation

$$D_k = \frac{\langle \Lambda_k v_k \rangle}{3}, \tag{11.81}$$

où la valeur moyenne est calculée en tenant compte de la fonction de distribution. Cette formule établie dans la théorie cinétique des gaz peut s'appliquer avec une bonne approximation aux particules chargées du plasma, c'est-à-dire aux électrons et aux ions.

Les coefficients de diffusion des électrons D_e et des ions D_i sont liés à leurs mobilités par les relations d'Einstein :

$$\left.\begin{aligned} D_e/\mu_e &= kT_e/e, \\ D_i/\mu_i &= kT_i/e. \end{aligned}\right\} \tag{11.82}$$

Comme $\mu_e \gg \mu_i$ et $T_e \gtrsim T_i$, $D_e \gg D_i$.

La diffusion des charges se produit en règle générale en présence d'un champ électrique. Dans ce cas les courants traversant le plasma sont donnés par la somme des courants de champ (engendrés par un champ électrique) et des courants de diffusion :

$$\left.\begin{aligned} \mathbf{j}_e &= en_e\mu_e\bar{\mathscr{E}} + eD_e \operatorname{grad} n_e, \\ \mathbf{j}_i &= en_i\mu_i\bar{\mathscr{E}} - eD_i \operatorname{grad} n_i, \\ \mathbf{j} &= \mathbf{j}_e + \mathbf{j}_i. \end{aligned}\right\} \tag{11.83}$$

Comme la vitesse de diffusion des électrons est plus grande que la vitesse de diffusion des ions positifs, les électrons s'éloignent plus vite du centre de l'intervalle de décharge vers les parois du tube en laissant au centre une charge positive excédentaire. L'accumulation d'une charge négative au voisinage des parois du tube provoque à son tour une augmentation de la vitesse de diffusion des ions positifs vers les parois et une diminution de la vitesse de diffusion des électrons, si bien qu'à l'état d'équilibre, pour une intensité d'ionisation constante dans le temps, les vitesses de diffusion des électrons et des ions positifs vers les parois deviennent égales au sein du gaz. Une telle diffusion vers les parois des charges de signes contraires suivie de leur recombinaison près des parois est appelée *diffusion ambipolaire*. Dans ces conditions, les courants d'électrons et d'ions deviennent égaux en valeur et si l'on admet de façon approchée que $n_e \approx n_i = n$, on peut, en écrivant $\mathbf{j}_e + \mathbf{j}_i = 0$, obtenir à partir de (11.83)

$$\mathbf{j}_e = -\mathbf{j}_i = eD_a \operatorname{grad} n, \tag{11.84}$$

où D_a est le coefficient de diffusion ambipolaire ayant pour expression

$$D_a = \frac{D_e\mu_i + D_i\mu_e}{\mu_i + \mu_e} \approx \frac{k}{e}\mu_i (T_e + T_i). \tag{11.85}$$

Dans un plasma isotherme, $T_e \approx T_i$, on a donc $D_a \approx 2D_i$.

L'apparition de gradients de température des particules de sorte k donne lieu à des *flux de chaleur*:

$$\mathbf{q}_k = -K_k \operatorname{grad} T_k. \tag{11.86}$$

On suppose ici que la température ne subit pas de changement notable sur le libre parcours moyen des particules.

Le coefficient de conductibilité thermique K_k est lié à la densité, à la chaleur spécifique à volume constant et au coefficient de diffusion par la relation

$$K_k \approx \rho_k c_V D_k. \tag{11.87}$$

La conductibilité thermique du plasma se détermine essentiellement par le mouvement des électrons dont les vitesses thermiques sont plus grandes que celles des autres particules. Le coefficient de conductibilité thermique croît rapidement avec la température. Dans un plasma totalement ionisé il est proportionnel à $T^{5/2}$ par suite de l'augmentation du libre parcours moyen des particules.

Si, dans un plasma à haute température, il se produit une ionisation thermique du gaz, le gradient de température conduit à l'apparition d'un gradient de concentration des électrons et des ions qui diffusent ensuite vers la région des plus faibles températures pour s'y recombiner en dégageant, sous forme de chaleur, une énergie eV_i

(par paire de particules). Le coefficient de conductibilité thermique s'en trouve accru de $D_a \frac{\partial n_e}{\partial T} eV_i$, D_a étant le coefficient de diffusion ambipolaire.

Le placement du plasma dans un champ magnétique extérieur modifie le caractère du mouvement des particules chargées, ce qui a une influence considérable sur les processus de transfert. Dans un champ magnétique $\mathbf{B}_0$ les particules se déplacent suivant les lignes de force du champ en décrivant des trajectoires hélicoïdales. La projection de la trajectoire de leur mouvement sur un plan perpendiculaire à $\mathbf{B}_0$ est un cercle de rayon $R_L = \frac{mv_\perp}{eB_0}$, où e et m sont la charge et la masse de la particule; $v_\perp$ est la composante de la vitesse perpendiculaire au champ magnétique. La fréquence de rotation de la particule suivant ce cercle est $\omega_c = eB_0/m$.

Le champ magnétique s'oppose au mouvement des particules transversalement aux lignes de force et c'est seulement par suite d'une collision que la particule peut se déplacer d'une distance de l'ordre de R_L. Si le rayon R_L est très inférieur au libre parcours Λ des particules, c'est-à-dire si un plasma à faible densité est placé dans un champ magnétique intense, on dit qu'il est *magnétisé*. Dans un plasma magnétisé les particules ne subissent un déplacement appréciable dans la direction perpendiculaire au champ qu'après avoir parcouru une grande distance le long des lignes de force. Lorsque $R_L \gg \Lambda$, l'influence du champ sur le mouvement des particules est peu sensible. En règle générale les électrons du plasma sont « magnétisés » plus fortement que les ions.

Ainsi, un fort champ magnétique freine les phénomènes de transfert dans le sens transversal de sorte que le déplacement transversal des particules est dû principalement à leurs collisions.

Lorsque le plasma est placé dans un champ magnétique suffisamment intense, la conductibilité électrique, le coefficient de diffusion et le coefficient de conductibilité thermique sont des grandeurs tensorielles et leurs composantes dans le sens perpendiculaire au champ décroissent proportionnellement à $1/B_0^2$ (il est vrai que des instabilités de toute sorte dans le plasma peuvent produire leur effet et souvent les mesures expérimentales montrent que le coefficient de diffusion transversale décroît suivant la loi $1/B_0$).

Diagnostic du plasma. — Son but est la mesure des principaux paramètres du plasma et de leurs variations dans l'espace et dans le temps. Ceci concerne en premier lieu le spectre énergétique et la concentration des constituants du plasma.

La méthode classique utilisée pour l'étude des caractéristiques physiques du plasma à décharge gazeuse est celle de la *sonde de Langmuir* qui consiste à mesurer le courant parcourant une petite électrode chargée (sonde), de forme plane, sphérique ou cylindrique, placée dans le plasma.

On applique à la sonde, que l'on introduit en règle générale à

travers la paroi latérale du tube à décharge, une tension V_s par rapport à une des électrodes et on mesure la variation du courant I_s dans le circuit de la sonde en fonction de V_s, c'est-à-dire on relève la *caractéristique de sonde*. Une telle caractéristique de sonde est représentée schématiquement sur la fig. 11.20, *a* pour le cas où la

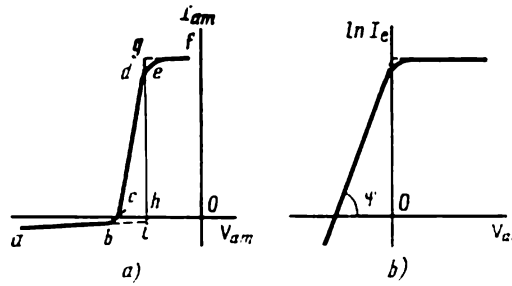


Fig. 11.20

tension V_s est appliquée entre la sonde et l'anode. Le courant de charges total traversant la sonde est égal à la différence des composantes électronique et ionique:

$$I_s = I_e - I_i. \tag{11.88}$$

Pour de fortes valeurs négatives du potentiel V_s (tronçon *a-b*), les électrons n'atteignent pratiquement pas la sonde et le courant de sonde est donc constitué uniquement par la composante ionique. Les électrons qui s'éloignent de la sonde laissent autour d'elle une enveloppe ionique qui met sous écran le potentiel négatif de la sonde. Pour de faibles courants I_s, le champ dû à la sonde est concentré dans une région dont la largeur est de l'ordre de grandeur du rayon de Debye r_D, en dehors de laquelle le plasma peut être considéré comme non perturbé par la présence de la sonde. Le courant ionique pénétrant dans la sonde est égal au produit de la densité du courant ionique désordonné j_i dans le plasma par la surface de l'enveloppe ionique entourant la sonde, car tous les ions du plasma qui pénètrent au cours de leur mouvement désordonné dans la région de l'enveloppe ionique sont attirés par la sonde. La croissance du courant ionique lorsque le potentiel de la sonde diminue (tronçon *b-a*) est due à l'élargissement de l'enveloppe ionique.

Lorsque le potentiel de la sonde augmente (tronçon *b-c-d*), la tension qui freine les électrons diminue et ceux-ci, d'abord les plus rapides et ensuite lents, commencent à atteindre la sonde. La composante électronique qui compense d'abord le courant ionique (point *c*) devient ensuite supérieure à la composante ionique, si bien que le courant dans la sonde change de sens. Le potentiel de la sonde pour lequel $I_s = 0$ (point *c*) correspond au potentiel auquel est portée la paroi isolée se trouvant dans la région de la sonde.

Le passage au tronçon *e-f* correspondant au régime de saturation est légèrement aplati (tronçon *d-e*) du fait de l'action de la charge d'espace existant près de la sonde. Si l'on extrapole les tronçons linéaires, on obtient un point *g* qui détermine un potentiel égal au potentiel du plasma à l'endroit où est placée la sonde. A ce potentiel, la gaine ionique autour de la sonde disparaît et le courant dans la sonde devient égal à la différence des densités des courants électronique et ionique désordonnés multipliée par la surface de la sonde. La composante ionique du courant (tronçon *h-i*) peut être séparée, à ce potentiel, en extrapolant le tronçon *a-b* de la caractéristique de sonde, la composante électronique étant égale à la somme des valeurs absolues du courant total de sonde et de la composante ionique.

Pour une détermination plus précise de la position du point *g* correspondant au potentiel du plasma, on trouve la dérivée seconde de la caractéristique de sonde sur le tronçon *d-e* et on prend la valeur de V_s pour laquelle cette dérivée passe par son maximum pour le potentiel du plasma.

Lorsque le potentiel de la sonde est plus élevé que celui du plasma, la sonde est entourée d'une gaine électronique et son courant est égal à la densité de courant électronique désordonné du plasma multipliée par la surface de la gaine.

En utilisant la caractéristique de sonde, on peut déterminer I_e et construire la courbe $\ln I_e(V_s)$ (fig. 11.20, *b* dans laquelle V_s est comptée à partir du potentiel de la sonde égal au potentiel du plasma). Si la distribution des électrons du plasma selon les énergies obéit à la loi de Maxwell, la composante électronique du courant de sonde pour $V_s < 0$ doit vérifier l'expression

$$I_e = I_{e0} e^{-\frac{e|V_s|}{kT_e}}, \tag{11.89}$$

où $I_{e0} = I_e|_{V_s=0}$, et la variation de $\ln I_e(V_s)$ doit être linéaire:

$$\ln I_e = \ln I_{e0} - \frac{e|V_s|}{kT_e}. \tag{11.90}$$

La tangente de l'angle que cette droite fait avec l'axe des abscisses se détermine par la température du gaz électronique:

$$\operatorname{tg}\varphi = e/(kT_e), \tag{11.91}$$

d'où

$$T_e = \frac{e}{k \operatorname{tg}\varphi} = \frac{11\,600}{\operatorname{tg}\varphi}. \tag{11.92}$$

Ainsi, les mesures à l'aide de la sonde permettent de déterminer plusieurs paramètres essentiels du plasma (par exemple, les potentiels du plasma et de la paroi isolée, les densités des courants électronique et ionique désordonnés, la température du gaz électroni-

que) et de calculer à l'aide des formules (11.60) les concentrations des électrons et des ions positifs.

Les courbes $\ln I_e(V_s)$ obtenues par voie expérimentale comportent un tronçon linéaire pour $V_s < 0$, ce qui confirme la justesse de la supposition relative à la distribution maxwellienne des électrons selon l'énergie dans le plasma à décharge gazeuse.

Les causes d'erreurs caractérisant l'étude du plasma par la méthode de la sonde sont les suivantes. La sonde introduite dans le plasma déforme la distribution du champ et cette distorsion est d'autant plus forte que les dimensions de la sonde sont plus grandes et le courant qui la traverse est plus intense. C'est pourquoi on cherche à rendre les dimensions de la sonde aussi petites que possible. Ce faisant, on doit quand même tenir compte du fait que lorsque les dimensions de la sonde sont très petites, tous les électrons ayant pénétré dans la région de la gaine ionique ne frappent pas la sonde, certains d'entre eux passent sans l'atteindre.

Les flux d'ions, d'atomes métastables et de photons peuvent provoquer l'émission électronique secondaire et l'émission photoélectronique à partir de la surface de la sonde chargée négativement. Lorsque le potentiel de la sonde est voisin de celui du plasma, la sonde peut être échauffée par le courant électronique intense, ce qui peut donner lieu à une émission thermoélectronique.

La distribution des particules chargées selon leur énergie se trouve modifiée, surtout dans le cas des hautes pressions et des faibles valeurs du libre parcours moyen des particules, par suite de la diffusion des électrons par les atomes gazeux dans les limites de l'épaisseur de la gaine ionique entourant la sonde, de l'ionisation et de l'excitation des atomes par chocs électroniques ainsi que par suite de la réflexion des électrons sur la surface de la sonde. En outre, la présence de la sonde peut favoriser l'apparition d'oscillations de la charge d'espace dans le plasma et donc l'apparition d'électrons rapides.

Les mesures à l'aide de la sonde deviennent très difficiles à réaliser lorsque le plasma est soumis à l'action de champs magnétiques intenses.

Pour rendre les mesures plus simples et plus précises, on utilise souvent des sondes à plusieurs électrodes comportant une électrode principale et quelques électrodes auxiliaires. Pour l'étude de la distribution dans le plasma d'un champ magnétique on a recours à des sondes magnétiques spéciales réalisées sous forme de boucles en fil introduites dans le plasma. Le courant électrique induit dans de telles sondes est proportionnel à dB/dt.

Pour éviter les inconvénients propres à la méthode de la sonde, on applique diverses méthodes d'étude sans contact qui ne provoquent qu'une distorsion minimale du spectre énergétique des particules du plasma et de plus peuvent être utilisées dans des conditions excluant l'emploi de sondes, par exemple, aux hautes températures.

Une information importante sur l'état énergétique du plasma peut

être fournie par l'étude de l'intensité et de la composition spectrale du rayonnement émis par le plasma qui dépendent de la concentration et de la température des particules chargées (*méthode spectrométrique de diagnostic*). D'après l'intensité des raies du spectre de rayonnement des atomes excités par les chocs électroniques et ensuite désexcités on peut déterminer la température électronique T_e. Le spectre continu des rayonnements de recombinaison et de freinage permet d'obtenir des renseignements sur la concentration et la température des électrons du plasma. La méthode spectrométrique d'étude du plasma est bien développée dans un domaine de fréquences très large qui s'étend de l'infrarouge aux rayons X.

La méthode de *diagnostic corpusculaire* est fondée sur l'étude du rayonnement corpusculaire du plasma d'une part et de son interaction avec un flux de particules chargées d'autre part. L'étude des faisceaux de particules émises par le plasma à l'aide de la méthode de spectrographie de masse ainsi qu'à l'aide de détecteurs de particules surtout très lentes et très rapides permet d'analyser le spectre énergétique des particules dans le plasma. D'après l'affaiblissement subi par un faisceau de particules issu d'une source extérieure et traversant le plasma on peut juger du degré d'ionisation du plasma et de sa concentration en particules chargées. La déviation de ce faisceau permet également de juger de l'intensité et de la direction des champs régnant au sein du plasma, alors que la modulation du faisceau par énergies témoigne de la présence d'oscillations de plasma.

Une méthode importante de diagnostic consiste à *étudier l'interaction du plasma avec un rayonnement électromagnétique dans le domaine des micro-ondes et des ondes lumineuses.*

Pour un plasma sans collisions ($\nu_m \ll \omega$), la permittivité relative peut être déterminée à partir de (11.74) en posant $\nu_m = 0$:

$$\varepsilon_r = \varepsilon_r' = 1 - \omega_p^2/\omega^2. \tag{11.93}$$

On en trouve les valeurs de l'indice de réfraction de la lumière par le plasma n_1 et celles des vitesses de phase et de groupe de l'onde électromagnétique:

$$\left.\begin{aligned} n_1 &= \sqrt{\varepsilon_r} = \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}\right)^{1/2}, \\ v_{\text{ph}} &= \frac{c}{n_1} = c\left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}\right)^{-1/2}, \\ v_{\text{gr}} &= \frac{c^2}{v_{\text{ph}}} = c\left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}\right)^{1/2}. \end{aligned}\right\} \tag{11.94}$$

Ici, c est la vitesse de la lumière. La concentration des électrons dans le plasma pour laquelle $\omega_p = \omega$ est appelée concentration critique

$n_{e\,cr}$. En introduisant dans l'égalité $\omega_p = \omega$ la valeur de ω_p donnée par l'expression (11.66), on obtient

$$n_{e\,cr} = \frac{m_e \varepsilon_0}{e^2} \omega^2 = 1{,}12 \cdot 10^{15} \lambda^{-2}, \tag{11.95}$$

où $n_{e\,cr}$ est exprimée en m^{-3} et la longueur d'onde λ en mètres.

On en tire

$$\varepsilon_r = 1 - (n_e / n_{e\,cr}). \tag{11.96}$$

A la différence des diélectriques ordinaires, la permittivité relative du plasma est inférieure à l'unité et la vitesse de phase de l'onde électromagnétique est supérieure à la vitesse de la lumière. Lorsque $n_e \ll n_{e\,cr}$, l'influence du plasma sur la propagation de l'onde est faible parce que $\varepsilon_r \approx 1$, mais dès que la concentration électronique s'approche de $n_e = n_{e\,cr}$, cette influence croît brusquement et $\varepsilon_r \to 0$. La vitesse de groupe qui caractérise la propagation de l'énergie de l'onde tend elle aussi vers zéro.

Pour $\omega_p > \omega$ ou $n_e > n_{e\,cr}$, la permittivité relative du plasma devient négative, et l'indice de réfraction prend une valeur imaginaire. Ceci signifie que l'onde se réfléchit sur des régions du plasma où la concentration des électrons est supérieure à la valeur critique et que dans le plasma lui-même elle décroît suivant une loi exponentielle. Dans un plasma à haute pression du gaz, lorsque ν_m est de l'ordre de grandeur de ω, la permittivité relative s'exprime par

$$\varepsilon_r = 1 - \frac{n_e}{n_{e\,cr}} \frac{1}{1 + (\nu_m/\omega)^2}; \tag{11.97}$$

elle s'annule pour des valeurs de n_e supérieures à $n_{e\,cr}$.

En faisant traverser le plasma par des rayonnements de différentes fréquences et en déterminant la fréquence de coupure pour laquelle le rayonnement cesse de passer à travers le plasma et le coefficient de réflexion accuse une brusque croissance, on trouve ω_p et donc la concentration électronique n_e. Dans le domaine des hyperfréquences on peut étudier, en tenant compte des conditions de coupure, le plasma à concentration électronique comprise entre 10^{16} et 10^{21} m^{-3}, alors que le passage au domaine optique permet d'augmenter ces valeurs de plusieurs ordres de grandeur.

La méthode de la coupure ne fournit qu'une information limitée sur les paramètres du plasma. Une méthode nettement plus efficace est basée sur l'interférence de deux rayons dont l'un traverse le plasma. La vitesse de phase de propagation de l'onde électromagnétique dans le plasma diffère de celle dans le vide, ce qui prédétermine une différence de phase des rayons:

$$\Delta\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} \int_0^L [n' - n_1(x)]\, dx, \tag{11.98}$$

où L est la dimension du plasma ; n_1', l'indice de réfraction du milieu en dehors du plasma (dans le vide, $n_1' = 1$) ; n_1, l'indice de réfraction du plasma.

En dirigeant les deux rayons sur un écran (interféromètre, plaque photographique, photocathode, etc.), on détermine $\Delta\varphi$ d'après les figures d'interférence et, en mesurant en même temps l'affaiblissement du rayon dans le plasma, on obtient une information sur la concentration des électrons et sa variation dans le temps et dans l'espace, sur la fréquence de collisions ν_m ainsi que sur les dimensions du plasma et sur les différentes inhomogénéités du plasma. Dans un plasma inhomogène, $n_1 = n_1(x, y, z)$, ce qui fait dévier d'un certain angle le rayon ayant traversé le plasma et provoque une modification de la figure obtenue sur l'écran.

En interprétant les résultats des études, on doit tenir compte du fait que la valeur de n_1 est influencée par la présence d'un gaz neutre, surtout dans le cas où sa concentration est voisine de la concentration électronique, ainsi que par le présence d'un champ magnétique, la valeur de n_1 dépendant de la direction de propagation de l'onde par rapport à la direction du champ et de la polarisation de l'onde. D'après l'angle dont tourne le plan de polarisation du rayon à la traversée du plasma on peut évaluer l'intensité du champ $\mathcal{H}$.

Dans le cas de hautes concentrations des particules du plasma les mesures sont effectuées dans le domaine optique. Des études intenses dans ce domaine ont commencé après l'apparition de lasers. Les lasers émettent un rayonnement monochromatique de grande puissance caractérisé par une directivité très aiguë et un haut degré de cohérence, ce qui a permis d'étendre au domaine optique les méthodes bien développées en hyperfréquences (et notamment la méthode interférométrique d'étude du plasma). Le haut degré de cohérence du rayonnement laser prédétermine un haut pouvoir de résolution des méthodes optiques. Le faisceau laser très étroit donne la possibilité de détecter de petites inhomogénéités spatiales du plasma. L'obtention d'impulsions puissantes de courte durée permet d'étudier des processus qui se déroulent dans le plasma pendant des intervalles de temps très courts (éclats, étincelles et autres).

Une onde qui a traversé le plasma peut être enregistrée sur une plaque photographique par la méthode holographique et rétablie ensuite pour être comparée avec une autre onde qui a traversé le plasma à un autre instant de temps, ce qui fournit une information sur les changements qui interviennent dans le plasma.

L'interprétation des résultats des mesures effectuées à l'aide d'un rayonnement laser de grande puissance se heurte à des difficultés liées à l'apparition dans le plasma de fortes intensités du champ électrique (jusqu'à 10^{10} V/m). Il en résulte que les caractéristiques optiques du plasma commencent à dépendre de la puissance du rayonnement.

Une information importante sur la concentration et la tempéra-

ture de tous les constituants du plasma ainsi que sur la fréquence de collisions des électrons avec les autres particules peut être obtenue en étudiant le spectre et l'intensité d'un rayonnement dans le domaine des micro-ondes ou des ondes optiques diffusées par le plasma. L'intensité de la lumière diffusée par le plasma étant bien faible, le rôle des mesures dans le domaine optique s'est accru tout particulièrement après l'avènement des lasers dont le rayonnement se caractérise par une densité spectrale extrêmement élevée. Ceci a permis de détecter le rayonnement diffusé par le plasma sur le fond du rayonnement propre du plasma.

Dans un plasma de faible densité, pour $l \ll 2\pi r_D$ (l étant la distance entre les couches du plasma où la phase du rayonnement diffusé varie de 2π; r_D, le rayon de Debye), les électrons diffusent le rayonnement l'un indépendamment de l'autre, de sorte que le rayonnement diffusé vaut la somme des rayonnements des électrons distincts oscillant dans le champ de l'onde lumineuse (diffusion de Thomson)[1]. D'après le spectre et l'intensité du rayonnement on peut déterminer la fonction de distribution des vitesses et la concentration électronique. Pour $l \gg 2\pi r_D$, des effets collectifs commencent à jouer un rôle dans le plasma, il y a apparition d'oscillations de plasma, de sorte que le rayonnement diffusé comporte dans son spectre deux pics de fréquences $\omega + \omega_p$ et $\omega - \omega_p$ d'après lesquels on détermine ω_p et n_e.

§ 11.5. Décharges par étincelle, en couronne et à haute fréquence

Décharge par étincelle. — Cette forme de décharge se produit pour une pression du gaz voisine de la pression atmosphérique (ou légèrement supérieure) et de fortes tensions appliquées entre les électrodes. La variation de l'intensité disruptive du champ électrique dans l'air à $p \approx 10^5$ Pa en fonction de la distance entre les électrodes planes parallèles est représentée sur la fig. 11.21.

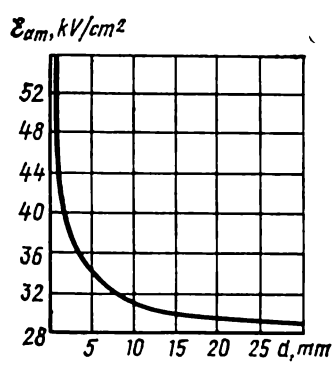


Fig. 11.21

A l'instant de la décharge disruptive on observe des canaux lumineux constitués d'étincelles qui commencent et se terminent à de différents endroits de l'intervalle de décharge mais non nécessairement sur les électrodes.

A une pression de l'ordre de la pression atmosphérique, lorsque le

[1] Pour plus de détails, voir § 4.5.

produit de la concentration des atomes gazeux par la longueur de l'intervalle de décharge dépasse 10^{23} m^{-2}, la tension d'amorçage d'une décharge par étincelle (tension disruptive) ne dépend pratiquement pas du matériau constituant la cathode et le temps d'établissement de la décharge est inférieur de deux ordres de grandeur au temps prédit par la théorie des avalanches électroniques de Townsend qui ne peut pas donc être appliquée à l'explication des processus qui se déroulent dans une décharge par étincelle.

La théorie de la décharge par étincelle est basée sur le concept d'avalanches uniques dans l'intervalle de décharge qui conduisent à la formation de *streamers*. Le streamer est un canal étroit, hautement conducteur, caractérisé par un degré élevé d'ionisation du gaz qui se propage de la cathode vers l'anode (*streamer négatif*) ou de l'anode vers la cathode (*streamer positif*) à une vitesse de l'ordre de 10^5 à 10^6 m/s.

Le développement de la décharge par étincelle peut se décrire d'une façon un peu simpliste suivante. Lorsqu'une haute tension est appliquée entre les électrodes, une avalanche électronique prend naissance dans la région adjacente à la cathode et se propage en croissant vers l'anode. En plus des processus d'ionisation, cette avalanche est le siège des processus d'excitation des atomes du gaz, l'énergie d'excitation peut être plus grande que l'énergie d'ionisation si ce sont les électrons des couches internes ou les atomes déjà ionisés qui subissent l'excitation. Les atomes ou ions excités passent à l'état non excité pendant un temps inférieur à 10^{-8} s en émettant des quanta de rayonnement d'énergie suffisante pour ioniser des atomes au sein du gaz. Le rayonnement photoionisant peut aussi avoir pour origine l'émission de quanta lors des collisions entre les molécules excitées et non excitées. C'est ainsi que dans l'intervalle de décharge apparaissent des avalanches supplémentaires dues à la photoionisation du gaz. Les plus importantes pour le développement de la décharge sont celles d'entre elles qui se forment au voisinage de l'avalanche principale ou entre cette dernière et l'anode. La charge positive constituée par les ions dans le canal de l'avalanche principale attire par son champ, si celui-ci est plus intense que le champ de l'anode, les avalanches supplémentaires en augmentant ainsi la puissance de l'avalanche principale en mouvement vers l'anode. A mesure que l'avalanche principale s'approche de l'anode, sa tête s'élargit par suite de l'entraînement des avalanches auxiliaires ainsi que du fait du mouvement par diffusion des charges.

Tel est le mécanisme selon lequel se développe un streamer négatif. La haute vitesse de sa propagation vers l'anode est due à la photoionisation du gaz par les quanta de rayonnement qui dépassent l'avalanche principale. La décharge par étincelle ne peut s'amorcer que sous une haute pression du gaz assurant l'intensité nécessaire du rayonnement photoionisant et une concentration convenable d'atomes photoionisés.

Ayant atteint l'anode, l'avalanche principale donne naissance à un streamer positif. Les électrons possédant une grande mobilité quittent l'avalanche pour l'anode en laissant une colonne de charge positive des ions qui commence à progresser vers la cathode en s'attirant des avalanches auxiliaires produites par la photoionisation du gaz dans l'espace entre la colonne positive et la cathode. C'est ce qui explique la grande vitesse du streamer positif qui ne saurait être assurée uniquement par les mouvements des ions positifs lents vers la cathode. Quand la colonne positive s'approche de la cathode, l'intensité du champ électrique près de la cathode s'accroît brusquement et le courant entre la cathode et la colonne positive augmente tant du fait de la photoionisation du gaz que du fait des processus γ. Le courant électronique neutralise la charge spatiale positive en la transformant en une région de plasma. A l'instant où le streamer positif atteint la cathode le courant s'accroît brusquement, une « onde d'ionisation » parcourt le canal dont la conductivité augmente aussi brusquement. Dans le canal hautement conducteur la vitesse des électrons atteint une très grande valeur, jusqu'à 10^8 m/s et la température du gaz s'élève à $\sim 10^4$ K. La libération d'une forte énergie pendant un court intervalle de temps a pour effet de provoquer une brusque augmentation de la pression et l'apparition d'une onde de choc dans le gaz s'accompagnant d'effets sonores.

Une brusque augmentation de la conductibilité de l'intervalle de décharge assure le passage de la décharge par étincelle en une décharge par arc si la source d'alimentation est suffisamment puissante ou, dans le cas d'une source de faible puissance, la cessation de la décharge jusqu'à l'instant où la tension appliquée entre les électrodes atteint de nouveau la valeur disruptive. L'érosion des électrodes qui se produit lors de la décharge par étincelle peut être utilisée pour l'usinage des métaux.

Décharge en couronne. — La *décharge en couronne* est une forme particulière de la décharge autonome qui s'observe le plus nettement sur des électrodes à faible rayon de courbure sous une pression voisine de la pression atmosphérique. D'après son caractère elle ressemble à la décharge luminescente dans un champ électrique fortement inhomogène mais offre quelques particularités. L'énergie électrique s'y transforme essentiellement en énergie thermique par le transfert de l'impulsion des ions aux molécules du gaz. Dans la décharge en couronne la probabilité de recombinaison des charges est faible et les pertes par rayonnement sont petites.

La décharge en couronne se distingue par l'ionisation et la luminescence du gaz dans une mince couche adjacente à l'électrode à faible rayon de courbure. Cette couche s'appelle *région de couronne*, alors que l'intervalle restant jusqu'à la seconde électrode est appelé *région extérieure* ou *sombre*. C'est la région extérieure qui détermine le courant de décharge. L'intensité du champ y est peu élevée et l'ionisation par choc est pratiquement nulle.

Lorsque la tension appliquée entre les électrodes augmente, les dimensions de la région de couronne augmentent de même que sa luminescence et le courant de décharge. Pour une tension déterminée la région de couronne occupe tout l'intervalle de décharge entre électrodes et il se produit une décharge disruptive par étincelle.

Le courant de décharge en couronne peut être déterminé en résolvant l'équation de Poisson pour la région extérieure. Dans le cas des électrodes coaxiales de longueur unité on obtient la formule suivante pour la caractéristique courant-tension :

$$I = \frac{8\pi\varepsilon_0\mu V(V - V_{am})}{r_b^2 \ln \frac{r_b}{r_a}}, \qquad (11.99)$$

où μ est la mobilité des porteurs de charge dans la région extérieure ; V, la tension agissant sur l'intervalle de décharge ; V_{am}, la tension d'amorçage de la décharge en couronne ; r_a et r_b sont les rayons des électrodes intérieure et extérieure.

L'intensité initiale du champ électrique (en kV/m) qui provoque une décharge en couronne dans l'air est déterminée pour des électrodes coaxiales par la formule empirique de Pick

$$\mathcal{E}_{am} = 3{,}1 \cdot 10^3 \delta \left(1 + \frac{0{,}0308}{\sqrt{\delta r_a}}\right), \qquad (11.100)$$

où δ est le rapport de la densité d'air à sa densité pour $p = 10^5$ Pa et $T \approx 300$ K ; r_a, le rayon de l'électrode de couronne en m.

Les phénomènes physiques qui se déroulent dans la décharge en couronne peuvent se décrire le plus commodément sur l'exemple d'intervalle de décharge entre deux électrodes coaxiales.

On dit que la couronne est *négative* si l'électrode à petit rayon de courbure est la cathode et *positive* si l'électrode de couronne est portée à un potentiel positif. Si les deux électrodes ont un petit rayon de courbure, elles sont toutes les deux entourées de couronne (*décharge bipolaire*). En coordonnées cylindriques, l'intensité du champ électrique régnant entre les électrodes coaxiales est inversement proportionnelle au rayon et donc est maximale près de l'électrode intérieure et décroît au fur et à mesure que l'on s'en éloigne.

Dans le cas où l'électrode intérieure constitue la cathode, un électron peut être arraché à sa surface (par le choc d'un ion ou d'un atome incident par exemple) qui donne naissance, dans un champ électrique intense, à une avalanche électronique. L'ionisation s'accompagne de l'excitation des atomes gazeux si bien que la région autour de la cathode devient une source de lumière. En bombardant la cathode, les quanta de rayonnement augmentent le nombre d'avalanches électroniques. Il y a tout lieu de supposer que l'éjection des électrons par la cathode se fait aussi par émission de champ à partir des irrégularités (rugosités) de la surface.

Puisque le champ électrique décroît à mesure que l'on s'éloigne de la cathode, les électrons en mouvement vers l'anode perdent rapidement leur énergie. Il en résulte la formation, hors de la région de couronne, d'un espace où les avalanches électroniques n'existent pas. Dans cet espace les électrons adhèrent aux molécules du gaz en constituant des ions négatifs qui dérivent lentement vers l'anode. Le courant anodique est limité par la charge spatiale négative des ions en dérive. Dans des gaz électropositifs les ions négatifs ne se forment pas, de sorte que le courant qui parcourt le circuit extérieur est purement électronique.

Dans une couronne positive, lorsque l'anode est constituée par l'électrode intérieure, un électron se trouvant par hasard près de cette électrode peut donner lieu à la formation d'une avalanche électronique. Les ions positifs frappent la cathode en lui arrachant des électrons qui seront à leur tour accélérés lors de leur mouvement vers l'anode. Au début (dans la région extérieure), le champ qui les accélère est peu intense, de sorte que les électrons se déplacent à une faible vitesse et adhèrent aux molécules du gaz en formant des ions négatifs. Ces derniers dérivent lentement vers l'anode, dans la région des intensités du champ plus élevées et, lorsque le rapport $\mathcal{E}/p$ devient supérieur à environ 70 V/(m·Pa), les ions négatifs se détruisent et les électrons libérés donneront naissance à des avalanches électroniques se propageant vers l'anode.

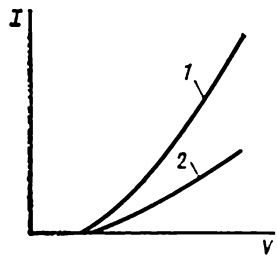


Fig. 11.22

Le mécanisme que nous venons de décrire ne joue pas de rôle très important pour l'entretien de la couronne positive étant donné le grand rayon de courbure de la cathode et son éloignement. Un mécanisme sensiblement plus probable est celui de la photoionisation du gaz par le rayonnement de la couronne positive, ce qui a pour effet de provoquer la formation d'avalanches électroniques qui sont attirées par l'anode et augmentent en quelque sorte, par leur colonne positive, les dimensions de l'anode.

Le courant de décharge est limité par la charge d'espace des ions en dérive dans la région extérieure. La région extérieure de la décharge joue le rôle d'une forte résistance ballast stabilisant la décharge en couronne qui peut donc s'effectuer d'une façon stable sans être limitée par le circuit extérieur. La mobilité des porteurs de charges dans la région extérieure étant plus élevée dans la couronne négative que dans la couronne positive, la caractéristique courant-tension de la couronne négative (courbe *1* de la fig. 11.22) est plus ascendante que celle (courbe *2*) de la couronne positive, toutes choses étant égales par ailleurs.

Le courant dans la région extérieure d'une décharge bipolaire est la somme des courants des ions négatifs et positifs.

Dans certaines conditions, le courant de décharge en couronne commence à fluctuer à tension constante appliquée entre les électrodes. Ces fluctuations ne prennent naissance qu'en présence d'impuretés constituées par des gaz électronégatifs. Le nuage d'ions négatifs qui se forme dans la couronne négative limite le courant de décharge. Lorsqu'il se dissipe en s'éloignant de la cathode, le courant s'accroît en augmentant de nouveau le nuage d'ions qui diminue le courant et ainsi de suite. Il en résulte, dans le circuit extérieur, l'apparition d'impulsions de courant régulières (impulsions de Trichell) dont la fréquence de répétition se détermine par le temps de résorption de la charge d'espace négative. Lorsque la tension augmente, ce temps diminue et la fréquence de répétition des impulsions augmente. Dans des gaz uniquement électropositifs les impulsions de Trichell ne s'observent pas. Dans le cas de la couronne positive, on peut également observer des fluctuations de courant non régulières dans le temps, dues à la formation d'avalanches électroniques ou de streamers.

La décharge en couronne est utilisée dans les filtres électriques, les compteurs de particules chargées, les stabilisateurs à haute tension et dans certains autres appareils ioniques. En même temps la décharge en couronne est la cause de pertes d'énergie importantes, surtout dans les lignes de transport de haute tension.

Décharge à haute fréquence. — Si les électrodes du tube à décharge sont soumises à une tension alternative, l'allure de la décharge varie et le caractère de cette variation dépend de la fréquence du signal appliqué.

Aux basses fréquences, la décharge est analogue à celle qui se produit dans un champ constant dans laquelle la position des domaines cathodiques et anodiques varie périodiquement. La seule différence tient à ce que le degré d'ionisation est un peu plus élevé au début de chaque demi-période du fait de la décharge qui s'est produite pendant la demi-période précédente.

Lorsque la fréquence s'élève, le caractère de variation de la décharge devient différent. A partir d'une certaine fréquence critique les différentes régions de la décharge n'arrivent pas à se redistribuer au cours de chaque demi-période si bien que la décharge devient symétrique : on ne peut pas la décomposer dans le temps en deux décharges orientées dans des sens opposés dans l'espace. La fréquence critique pour laquelle la décharge commence à se transformer en une *décharge à haute fréquence* dépend du type de décharge. Pour des avalanches de Townsend de la décharge luminescente, elle correspond approximativement à 10 kHz, et pour la décharge en étincelle, à 10 MHz. Dans une décharge d'arc les deux électrodes s'échauffent simultanément, de sorte que la décharge devient symétrique pour des fréquences de 0,1 à 1 kHz. Si la fréquence croît davantage, la décharge de toute forme passe par deux états caractéristiques. D'a-

bord, l'amplitude du déplacement des particules lourdes devient inférieure aux dimensions linéaires du tube à décharge, de sorte que ces particules ne bombardent pas les électrodes. Puis, pour des fréquences plus élevées, il en est de même pour les électrons et la décharge se transforme en une *décharge à ultrahaute fréquence* (*UHF*). Dans ce dernier cas, on peut considérer les ions positifs comme immobiles et ne tenir compte que des oscillations des électrons, en réduisant le rôle des ions positifs à la formation du champ de la charge d'espace positive.

La décharge à haute fréquence a ceci de particulier que la plupart de ses types dépendent faiblement des processus qui se déroulent sur les électrodes. Cette décharge peut se produire même si les électrodes sont reportées en dehors du tube à décharge ou si son excitation est assurée par un champ magnétique variable d'un solénoïde, lorsque les électrodes n'existent pas en général et le tube à décharge devient analogue à l'enroulement secondaire d'un transformateur dans lequel est induit un courant (*décharge sans électrodes*). Une telle décharge se produit, par exemple, dans des installations de réaction de fusion contrôlée du type « Tokamak ».

Le type le plus répandu de décharge autonome à UHF est la décharge en arc qui apparaît dans les parties des cavités résonnantes et des guides d'ondes où l'intensité du champ électrique est maximale et ceci dans une gamme suffisamment large de pressions. D'après son aspect extérieur la décharge d'arc UHF ressemble à la colonne positive de la décharge en arc à tension continue, elle se contracte pour une pression supérieure à environ 10^3 Pa. L'explication du mécanisme selon lequel se produit la décharge d'arc UHF se heurte à des difficultés liées en particulier au fait qu'une telle décharge peut se produire pour une très faible intensité du champ électrique, de l'ordre de 10^4 V/m. L'énergie maximale qu'un électron peut acquérir dans le champ d'une telle intensité est très inférieure à l'énergie d'ionisation des atomes gazeux.

Le fonctionnement des appareils HF et UHF peut également s'accompagner de décharges à haute fréquence par étincelle, en couronne et en flambeau. La couronne à haute fréquence se trouve pénétrée par des stries lumineuses brillantes qui s'évanouissent loin de l'électrode de couronne. Lorsque la tension augmente, la décharge en couronne se transforme en une décharge d'arc ou par étincelle suivant la puissance de la source d'alimentation. La *décharge en flambeau* apparaît à la pression atmosphérique pour des fréquences supérieures à plusieurs mégahertz aux points où l'intensité du champ électrique est maximale. Elle a la forme de la languette de flamme (flambeau). La deuxième électrode est constituée dans ce cas par la terre sur laquelle la décharge se ferme par le courant capacitif.

Par analogie avec les décharges à courant continu, les décharges à haute fréquence peuvent être subdivisées elles aussi en autonomes et non autonomes. Dans un champ à haute fréquence de forte inten-

sité, le gaz est ionisé par des électrons oscillants, y compris par ceux qui résultent de l'ionisation ; il se produit une décharge disruptive dans l'intervalle de décharge et une décharge autonome s'établit pendant un temps de l'ordre de 10^{-8} à 10^{-9} s. De même que dans le cas de la décharge à courant continu, l'intensité du champ d'amorçage $\mathscr{E}_{am}$ a la valeur minimale pour une pression déterminée du gaz (fig. 11.23). La croissance de $\mathscr{E}_{am}$ pour de fortes pressions du gaz est liée à la diminution de l'énergie acquise par l'électron entre deux collisions successives. Pour de petites pressions, la croissance de $\mathscr{E}_{am}$ s'explique par l'augmentation du nombre de particules chargées qui quittent la décharge par diffusion ainsi que par la diminution du nombre de collisions ionisantes et par une accélération moins efficace des électrons par le champ (pendant le temps de libre parcours de l'électron le champ change de signe plusieurs fois). Pour la même raison, à faibles pressions du gaz le champ $\mathscr{E}_{am}$ augmente avec la fréquence du champ. Pour des pressions plus élevées, l'augmentation de la fréquence entraîne une baisse de $\mathscr{E}_{am}$ parce que, à ce qu'il paraît, le gaz n'arrive pas à se désioniser partiellement vers le début de chaque demi-période suivante d'oscillations.

Si le plasma de la décharge gazeuse est placé dans un champ magnétique constant, l'intensité du champ électrique nécessaire pour l'amorçage de la décharge diminue brusquement si la fréquence du champ électrique variable est égale à la fréquence cyclotronique (à condition que la fréquence de collisions des électrons soit très inférieure à la fréquence du champ électrique).

Aux faibles pressions et petites dimensions de l'intervalle de décharge, la longueur du libre parcours moyen des électrons peut devenir comparable avec les dimensions du tube à décharge si bien que la décharge sera provoquée par l'émission électronique secondaire à partir des parois. La probabilité d'un tel mécanisme de l'amorçage de la décharge est surtout grande dans le cas où le temps de transit d'une paroi à l'autre est égal à la demi-période du champ (*décharge résonnante par émission secondaire*) [1].

Il est intéressant d'examiner le comportement d'un plasma à décharge gazeuse produit par un agent ionisant extérieur ou un champ électrique constant, qui est soumis à l'action d'un champ électrique à haute fréquence (y compris du champ d'un rayonnement électromagnétique). En résolvant les équations du mouvement d'un électron et d'un ion dans le champ $\mathscr{E} = \mathscr{E}_m \sin \omega t$, on peut trouver des expressions pour leurs vitesses et déterminer à partir de ces expressions l'énergie cinétique qu'ils reçoivent dans le champ. Si l'on calcule ensuite le rapport des énergies maximales acquises par l'électron et par l'ion, on constate que ce rapport est égal à l'inverse du rapport de leurs masses. Ceci signifie que l'énergie reçue par les électrons de la part d'un champ à haute fréquence est supérieure de

[1] Pour plus de détails, voir § 2.4.

plusieurs ordres de grandeur à l'énergie acquise par les ions positifs. Il en est de même pour des amplitudes d'oscillations des électrons et des ions. On peut donc négliger le mouvement des ions sous l'action du champ à haute fréquence.

Les formules donnant la conductivité du plasma dans un champ variable ont été obtenues au § 11.4. Ainsi qu'il résulte de (11.73), la conductivité est maximale pour $\nu_m = \omega$, et comme ν_m se détermine par la pression p du gaz, il est évident que la courbe traduisant la variation $\sigma(p)$ doit comporter un maximum (fig. 11.24). Pour $\omega = \nu_m$, le transfert de l'énergie du champ UHF au plasma est le plus efficace et la puissance nécessaire à l'amorçage de la décharge est minimale.

Une étude théorique de la décharge UHF doit se baser sur le calcul de la fonction de distribution des électrons selon les vitesses et les coordonnées qui permettra ensuite d'obtenir des expressions pour la densité de courant et le coefficient de diffusion des électrons. La résolution de l'équation du mouvement à l'approximation de l'« électron moyen » (v. § 11.4) ne peut servir qu'à des estimations qualitatives. Elle ne permet pas en particulier de définir la condition

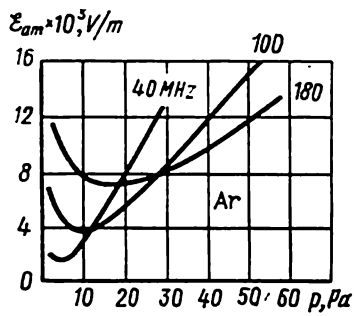


Fig. 11.23

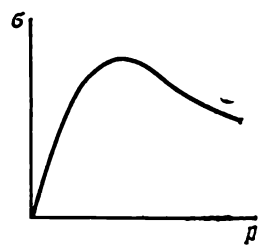


Fig. 11.24

d'amorçage de la décharge. Ce sont précisément les électrons rapides, dont l'énergie est plus grande que celle d'un « électron moyen » et que eV_i, qui provoquent les actes d'ionisation et, lorsque la vitesse de formation de nouveaux électrons devient égale à la vitesse d'élimination des électrons de la décharge, des conditions se trouvent créées pour une décharge stationnaire.

Une approche rigoureuse du problème consiste à résoudre l'équation cinétique pour des électrons afin de déterminer la fonction de distribution, ce qui est assez difficile à faire.

En analysant l'équation cinétique, on peut déterminer les conditions dans lesquelles tous ses termes varient dans une même proportion, c'est-à-dire que la fonction de distribution reste inchangée. En d'autres termes, on peut établir les conditions de similitude des

décharges UHF. Les conditions les plus importantes seront

$$l_1/l_2 = \omega_2/\omega_1 = \mathscr{E}_2/\mathscr{E}_1 = p_2/p_1 = \mathrm{k}. \qquad (11.101)$$

Les équations de l'électrodynamique permettent de les compléter par les conditions suivantes:

$$n_{e2}/n_{e1} = \rho_2/\rho_1 = j_2/j_1 = \mathrm{k}^2. \qquad (11.102)$$

Ici, l est la dimension linéaire du tube à décharge; ρ, la densité de la charge d'espace des électrons; k, un facteur de proportionnalité.

Les invariants par rapport à une telle transformation pour une décharge UHF seront en particulier pl, $\mathscr{E}/p$, ω/p, j/p^2, $n_e l^2$ et autres.

La comparaison des équations cinétiques pour la décharge UHF et la décharge dans un champ constant montre que ces équations deviennent identiques si, premièrement, la diffusion dans la direction du champ est sans effet sur la fonction de distribution des électrons selon les vitesses (cette condition est réalisée dans le plasma des décharges d'arc et luminescente) et, deuxièmement, si l'amplitude de l'intensité du champ électrique UHF $\mathscr{E}$ est liée à l'intensité du champ constant $\mathscr{E}_{\text{const}}$ par la relation

$$\mathscr{E}_{\text{const}} = \mathscr{E}[2\ (1 + \omega^2/\nu_m^2)]^{-1/2} = \mathscr{E}_{\text{eff}}. \qquad (11.103)$$

Si l'on néglige la variation de ν_m en fonction de la vitesse des électrons, on peut considérer que les distributions des électrons selon leur énergie dans la décharge UHF et dans la décharge dans un champ constant $\mathscr{E}_{\text{const}} = \mathscr{E}_{\text{eff}}$ sont identiques pour les mêmes conditions extérieures. Quand $\omega \ll \nu_m$, $\mathscr{E}_{\text{eff}} = \mathscr{E}/\sqrt{2}$, que ν_m varie ou non avec la vitesse des électrons.

L'application des résultats obtenus pour une décharge dans un champ constant à l'étude de la décharge UHF est connue sous le nom de *méthode d'analogie de courant constant*. C'est une méthode bien importante vu qu'actuellement on dispose de nombreuses données expérimentales concernant la décharge dans un champ continu. Elle peut être utilisée notamment pour la détermination de l'intensité du champ qui assure l'apparition d'une décharge UHF, d'autant plus que la résolution de l'équation cinétique se heurte à de grosses difficultés surtout lorsqu'on tient compte des divers mécanismes selon lesquels les électrons sont éliminés de la décharge (diffusion vers les parois, recombinaison, capture par les molécules de gaz électronégatifs, etc.).

Remarquons que la méthode d'analogie de courant constant ne détermine les conditions d'égalité que pour des composantes isotropes de la fonction de distribution et ne peut donc être appliquée pour la détermination des caractéristiques des décharges qui dépendent non seulement de la valeur mais également de la direction de la vitesse.

Mentionnons pour terminer les conditions d'amorçage de la décharge dans le domaine des fréquences optiques. Ici, l'intensité du champ disruptif est très élevée (de l'ordre de 10^8 à 10^9 V/m). Pour

réaliser la décharge disruptive on doit donc mettre en œuvre des sources de rayonnement de très grande puissance (lasers fonctionnant en régime d'impulsions géantes ayant une puissance de quelques dizaines de mégawatts). La variation en fonction de la pression du gaz de l'intensité du champ électrique de l'onde optique nécessaire à la disrupture optique se traduit par une courbe présentant un minimum à des pressions du gaz de l'ordre de plusieurs centaines d'atmosphères. De même que dans une décharge UHF, la position de ce minimum correspond à la condition $\omega \approx \nu_m$, quand la vitesse de prélèvement par l'électron de l'énergie du champ de l'onde électromagnétique est maximale. Le déplacement du minimum vers la région des pressions plus fortes que pour les décharges HF et UHF est lié à l'augmentation de la fréquence d'oscillations.

BIBLIOGRAPHIE

1. **Sproull R. L.** Eléments de physique moderne.—Paris. Masson et C^le Editeurs, 1967.
2. **Шимони К.** Физическая электроника (Electronique physique).—М.: Энергия, 1977.
3. **Соболев В. Д.** Физические основы электронной техники (Bases physiques de la technique électronique).—М.: Высшая школа, 1979.
4. **Кельман В. М., Явор С. Я.** Электронная оптика (Optique électronique).—Л.: Наука, 1968.
5. **Козлов И. Г.** Современные проблемы электронной спектроскопии (Problèmes actuels de spectroscopie électronique).—М.: Атомиздат, 1978.
6. **Афанасьев В. П., Явор С. Я.** Электростатические энергоанализаторы для пучков заряженных частиц (Analyseurs d'énergie électrostatiques pour faisceaux de particules chargées).—М.: Наука, 1978.
7. **Landau L., Lifchitz E.** Physique théorique, tome III. Mécanique quantique.—Moscou. Mir, 1980.
8. **Елютин П. В., Кривченков В. Д.** Квантовая механика (Mécanique quantique).—М.: Наука, 1976.
9. **Chpolski E.** Physique atomique (en deux volumes).—Moscou. Mir, 1985.
10. **Добрецов Л. Н.** Атомная физика (Physique atomique).—М.: Физматиздат, 1960.
11. **Фриш С. Э.** Оптические спектры атомов (Spectres optiques des atomes).—М.—Л.: Физматиздат, 1963.
12. **Киттель Ч.** Введение в физику твердого тела.—М.: Наука, 1978.
13. **Епифанов Г. И.** Физика твердого тела (Physique de l'état solide).—М.: Высшая школа, 1977.
14. **Губкин А. Н.** Физика диэлектриков (Physique des diélectriques).—М.: Высшая школа, 1971.
15. **Шалимова К. В.** Физика полупроводников (Physique des semi-conducteurs).—М.: Энергия, 1976.
16. **Kiréev P.** Physique des semi-conducteurs.—Moscou. Mir, 1981.
17. **Бонч-Бруевич В. Л., Калашников С. Г.** Физика полупроводников (Physique des semi-conducteurs).—М.: Наука, 1977.
18. **Орешкин П. Т.** Физика полупроводников и диэлектриков (Physique des semi-conducteurs et diélectriques).—М.: Высшая школа, 1977.
19. **Новиков В. В.** Теоретические основы микроэлектроники (Bases théoriques de la microélectronique).—М.: Высшая школа, 1972.
20. **Pankove J.** Optical Processes in Semiconductors.—Engelwood-Cliffs, 1971.
21. **Добрецов Л. Н., Гомоюнова М. В.** Эмиссионная электроника (Electronique des émissions).—М.: Наука, 1966.
22. **Фишер Р., Нойман Х.** Автоэлектронная эмиссия полупроводников—М.: Наука, 1971.

23. Ненакаливаемые катоды (Cathodes non chauffées) Под ред. М. И. Елинсона.—М.: Советское радио, 1974.
24. Соболева Н. А., Меламид А. Е. Фотоэлектронные приборы (Appareils photo-électroniques).—М.: Высшая школа, 1974.
25. Бронштейн И. М., Фрайман Б. С. Вторичная электронная эмиссия (Emission électronique secondaire).—М.: Наука, 1969.
26. Шульман А. Р., Фридрихов С. А. Вторично-эмиссионные методы исследования твердого тела (Etude des solides par les méthodes de l'émission secondaire).—М.: Наука, 1977.
27. Мойжес Б. Я. Физические процессы в оксидном катоде (Processus physiques dans les cathodes à oxydes).—М.: Наука, 1968.
28. Зандберг Э. Я., Ионов Н. И. Поверхностная ионизация (Ionisation en surface).—М.: Наука, 1969.
29. Векслер В. И. Вторичная ионная эмиссия металлов (Emission ionique secondaire des métaux).—М.: Наука, 1978.
30. Машкова Е. С., Молчанов В. А. Рассеяние ионов средних энергий поверхностью твердых тел (Diffusion des ions d'énergies moyennes par la surface des solides).—М.: Атомиздат, 1980.
31. Голант В. Е., Жилинский А. П., Сахаров И. Е. Основы физики плазмы (Eléments de physique du plasma).—М.: Атомиздат, 1977.
32. Александров А. Ф., Богданкевич Л. С., Рухадзе А. А. Основы электродинамики плазмы (Eléments d'électrodynamique du plasma).—М.: Высшая школа, 1978.
33. Чернетский А. В. Введение в физику плазмы (Introduction à la physique du plasma).—М.: Атомиздат, 1969.
34. Райзер Ю. П. Основы современной физики газоразрядных процессов (Eléments de physique moderne des décharges dans les gaz).—М.: Наука, 1980.

INDEX ALPHABÉTIQUE DES MATIÈRES

Affinité électronique, 252.
— — négative, 420, 478, 513, 532.
Analyseur d'énergie, 22, 24, 37.
— — de Gabor, 29
— — de Hughes-Rojanski, 28, 30.
Antiferro-électriques (Substances), 325.
Antiferromagnétiques (Substances), 335.
Antiparticule, 16.
Approximation adiabatique, 345.
— du couplage faible, 346.
— — fort, 346, 349.
— du courant nul, 491.
— à électron unique, 345.
Auger (Effet), 238.
— (Electrons), 559.
— (Spectroscopie ionique), 607.
Auto-ionisation, 267.

Balmer (Série de), 214, 218.
Barrière de potentiel, 92.
BCS (Théorie de), 387, 389.
BKW (Méthode d'approximation), 79 à 83, 107, 113.
Bohr (Magnéton de), 8.
— (Postulat de), 149.
Bohr-Sommerfeld (Règle de quantification de), 106, 141.
Boîte de potentiel rectangle, 104.
Boltzmann (Equation de), 377.
Bose-Einstein (Statistique de), 200, 313.
Bragg (Condition d'interférence de), 95.
— (Réflexion de), 311, 351.
Bravais (Réseau de), 288.
Bremsstrahlung, 13, 649.
Brillouin (Zones de), 310, 351, 354.
de Broglie (Onde de), 61, 84.
Burgers (Vecteur de), 306.

Cathodes thermoélectroniques à semiconducteurs, 580.
Causalité (Principe de), 68.
Centre *F*, 360.
— *V*, 360.
Chalcogénures (Verres), 450.
Cholestérique (Structure), 296.
Cinétique (Equation), 415 à 418.
Claquage par avalanche, 431.
— par effet tunnel, 431.
— superficiel, 432.
— thermique, 431.
Clausius-Mosotti (Equation de), 321.
Coefficients d'Einstein, 173, 176.
Cohérence (Longueur de), 387.
Compton (Diffusion), 182.
— (Longueur d'onde de), 183.
Conductivité thermique, 317 à 319.
Constante de réseau, 289.
Continuité (Equation de), 75.
Coordonnées de spin, 134.

Correspondance (Principe de), 175.
Coulomb (Intégrale de), 203.
Couplage intermédiaire, 230.
— *jj*, 229.
— normal (*LS*), 227.
Cristaux atomiques, 295.
— ioniques, 300.
— liquides, 295.
— métalliques, 302.
— moléculaires, 300.
Cyclotron, 51.

Debye (Rayon de), 476, 639.
Debye-Scherrer (Méthode de), 294.
Décharge par arc, 635 à 638.
— autonome, 621, 624.
— contrariée, 634.
— en couronne, 666.
— par étincelle, 664.
— à haute fréquence, 669.
— luminescente, 630 à 635.
— non autonome, 621, 624.
Dégénérescence, 74, 85.
— coulombienne, 128.
— de permutation, 192, 350.
Défauts bidimensionnels, 307.
— de Frenkel, 304.
— linéaires, 305.
— ponctuels, 303.
— de Schottky, 304.
— tridimensionnels, 307.
Détail (Loi de l'équilibre en), 177, 188.
Diamagnétiques (Substances), 328.
Différence de potentiel de contact, 421.
Diffusion Compton, 182.
— Raman, 180, 277, 285.
— Rayleigh, 180.
— résonnante, 96.
— Thomson, 180.
Dirac (Equation de), 10, 137.
— (Fonction delta de), 85.
Dislocations, 305.
Domaines magnétiques, 336 à 339.
Dualité onde-corpuscule, 69.

Echelon de potentiel, 86.
Effet de champ, 442.
— photoélectrique, 519.
— — de surface, 527.
— — de volume, 527.
Ehrenfest (Principe d'invariance d'), 228.
— (Théorème d'), 77.
Einstein (Coefficients d'), 173, 176.
— (Loi pour l'émission photoélectronique d'), 520.
Electrets, 325.
Electro-électrets, 326.
Electroluminescence, 463.
Emission de champ, 475, 481.
— explosive, 477, 495.
— ionique secondaire, 593.
— iono-électronique cinétique, 606.
— — potentielle, 603.
— photoélectronique, 519, 531, 538.
— secondaire, 479, 540, 567.
— thermoélectronique, 480, 571.
— thermoionique, 582.
Energie de point zéro, 108, 170.
Equation associée de Legendre, 119.
— cinétique, 415 à 418.
— de Dirac, 10, 137.
— de Hamilton-Jacobi, 79.
— de Schrödinger, 70, 76, 84, 98, 111, 124, 156, 208, 264, 345.
— séculaire, 159.
Esaki (Diode), 433.
Etat excité, 102.
— normal 102.
— (s) de surface, 440.
Exciton, 361.
— de Frenkel, 362.
— de Wannier-Mott, 362.
Excitonium, 550.

Faraday (Nombre de), 9.
Fenêtre (Effet de), 473.
Fermi (Niveau de), 198, 370.
— (Principe de), 78.
— (Quasi-niveaux de), 374.
— (Surface de), 367.
Fermi-Dirac (Distribution de), 199.

Ferrimagnétiques (Substances), 335.
Ferro-électriques (Substances), 323.
Ferromagnétiques (Substances), 333, 335.
Focalisation en phase, 46.
Fonction de Dirac, 85.
— de distribution, 375.
— hypergéométrique dégénérée, 130.
— d'onde, 62, 74.
— propre, 73.
Fowler (Méthode des courbes isothermes de), 530.
Fowler-Nordheim (Théorie de), 485.
Franck-Condon (Principe de), 278.
Fréquence cyclotronique, 50.
— de Larmor, 51.
— de plasma, 364.
Frenkel (Défaut de), 304.
— (Effet), 447.
— (Loi de), 400.

Galvanomagnétiques (Phénomènes), 410 à 415.
Gauss (Effet), 414.
Geisler (Alliages de), 339.
Gibbs (Distribution de), 189.
Gunn (Effet), 402.
Gyromagnétique (Facteur), 257.
— (Rapport), 256.

Hall (Effet), 411 à 414
Hamilton-Jacobi (Equation de), 79.
Hamiltonien, 15.
Heisenberg (Relations d'incertitude de), 65.
Hélicité, 170.
Hétérojonction, 436.
Hund (Règles de), 226.
Hyperfine (Structure), 269, 273.

Indices de Miller, 291.
Indiscernabilité des particules identiques (Principe d'), 193.
Interaction d'échange, 221.
Invariance (Principe d'), 228.
Inversion (couche d'), 442.
Ionisation, 401, 491.

Jonction *p-n*, 426.
Josephson (Effets), 393.

Kronecker (Symboles de), 74.
Kronig-Penney (Modèle de), 346.

Laguerre (Polynômes de), 130.
Lamb (Déplacement de), 215.
Landé (Facteur de), 257.
Langmuir (Sonde de), 657.
Larmor (Fréquence de), 51, 265, 329.
Laue (Méthode de), 293.
Legendre (Equation associée de), 119.
— (Polynôme de), 119, 121.
Liaison hétéropolaire, 208.
— homopolaire, 207.
Lorentz (Déplacement de fréquence de), 254.
Luminescence, 459.
Lyman (Série de), 214.

Magee-Righi-Leduc (Effet), 415.
Magnéton de Bohr, 8.
— nucléaire, 270.
Magnétorésistance, 414.
Magnons, 340.
Malter (Effet), 500.
Masse effective, 353.
— au repos, 7, 12.
Maupertuis (Principe de), 78.
Maxwell (Distribution de), 190.
Mécanique des matrices, 128.
Miller (Indices de), 291.
Moment cinétique, 7.
— — orbital, 120.
— électrique dipolaire, 57, 149.
— magnétique, 7, 139.
— — dipolaire, 58.
Monochromateur de particules, 22.
Moseley (Loi de), 239.
Müller (Projecteur électronique de), 488.

Nématique (Structure), 296.
Nernst (Effet), 414.
Nernst-Ettingshausen (Effet), 415.
Nombre de Faraday, 9.
— d'ondes, 64, 215.
— quantique azimutal, 121, 133.
— — interne, 144, 223.
— — magnétique, 118.
— — orbital, 120, 222.
— — principal, 102, 127.
— — radial, 127.
— — de spin, 10, 222.
— — total, 271.
Nordheim (Fonction de), 483, 493.

Ombres (Effet d'), 601.
Onde de de Broglie, 61, 84.
— (s) de probabilité, 64.
— de spin, 341.
Optique à absorption saturable, 96.
Ordre à courte distance, 287.
— à grande distance, 287.
Orthohélium, 221.
Orthopositronium, 18.
Oscillateur hatmonique linéaire, 109.
— — à trois dimensions, 115.
— quantique harmonique, 169.

Parahélium, 221.
Paramagnétiques (Substances), 331.
Parapositronium, 18.
Paschen (Courbes de), 626.
— (Désignation de), 233.
Paschen-Back (Effet), 256.
Pauli (Principe de), 195.
Peltier (Effet), 407.
Penning (Mélanges de), 627.
Pertes caractéristiques d'énergie, 541, 558.
Phonon, 313.
Photoconductivité, 467.
Photo-électrets, 326.
Photoluminescence, 460.
Piézo-électriques (Substances, effets), 323.
Pissarenko (Formule de), 409.
Plasma à basse pression, 641.
— chaud, 638.
— (Diagnostique du), 657.
— à haute pression, 645.
— isotherme, 640.
— magnétisé, 657.
— non isotherme, 640.
— (Rayonnement du), 648.
Plasmon, 363, 555.
Plasmonium, 550.
Poisson (Distribution), 544.
Polaron, 363.
Positronium, 18.
Postulat de Bohr, 149.
Potentiel critique, 49.
— — d'excitation, 241.
— d'ionisation, 245.
— de surface, 441.
— vecteur, 163.
Preston (Règle de), 255.
Principe de Fermat, 78.
— de Maupertuis, 78.
Profondeur de pénétration des électrons, 556.
Puits de potentiel rectangulaire, 97, 208.
Pulvérisation cathodique, 481, 596.

Quantification, 106, 171.
— (Règles de — de Bohr-Sommerfeld), 106, 141.

Raka (Désignation de), 233.
Raman (Diffusion), 180, 277, 285.
Ramsauer (Effet), 616.
Rayleigh (Diffusion) 180.
Rayleigh-Jeans (Formule de), 166.
Recombinaison des charges, 619.
Rendement quantique, 479, 521.
Résonance cyclotronique, 341.
— magnétique, 341.
Richardson (Constante thermodynamique, travail de sortie de), 573.

Richardson-Dushmann (Formule de), 480, 510, 571.
Rotateur quantique rigide, 117.
Runge (Coefficients de), 255.
— (Règle de), 255.
Rutherford (Formule de), 551.
Rydberg (Constante de), 215.

Saha-Langmuir (Equation de), 583, 587, 591.
Schockeley (niveaux de), 440.
Schottky (barrière de), 424.
— (Défaut de), 304.
— (Effet), 576 à 580.
— (Emission de), 447.
— (Réduction de), 483.
Schrödinger (Equation de), 70, 76, 84, 98, 111, 121, 124, 156, 208, 264, 345.
Section efficace, 181, 610, 612.
Séculaire (Equation), 159.
Seebeck (Effet), 407.
Sensibilité spectrale, 521.
Seuil de fréquence photoélectronique, 522, 527.
Silsbee (Règle de), 392.
Smectique (Structure), 296.
Sommerfeld (Constante de), 572, 584.
Spin-orbite (Interaction), 142.
Stark (Effet), 267, 268.
Stefan-Boltzmann (Constante de), 319.
Stern et Gerlach (Expériences de), 59.
Stoletov (Constante de), 625.
Streamer, 665.
Superposition d'états (Principe de), 146.
Supraconducteurs «durs», 390.
— «mous», 390.
Supraconductivité, 386.
— à haute température, 396.
Symbole de Kronecker, 74.
Symbolisme des termes atomiques, 231.
— — moléculaires, 279.
Synchrocyclotron, 51.
Synchrotron, 51.

Tamm (Niveaux de), 359, 440.
Tchebychev-Hermite (Polynômes de), 113.
Température électronique, 398, 618.
— ionique, 618.
Termes inversés, 227.
— normaux, 227.
— spectraux, 129, 215.
Thermoélectriques (Phénomènes), 407 à 410.
Thermomagnétiques (Phénomènes), 415.
Thomson (Diffusion), 180.
— (Effet), 407.
Trajectoire de phase, 107.
Travail de sortie, 419, 475.
Tunnel (Effet), 94, 431.

Ultraviolette (Divergence), 166.
Unités (Atomiques), 8, 128.

Valence, 207.
Vecteur d'onde, 62, 109.
Vitesse de groupe, 64,
— de phase, 65,

Wener (Taches de), 598.
Wulff-Bragg (Condition de), 311.

Zeeman (Effets), 254, 261, 264.
Zener (Effet), 401.

TABLE DES MATIÈRES

Avant-propos 5

Chapitre premier. PROPRIÉTÉS DES PRINCIPALES PARTICULES ÉLÉMENTAIRES 7

§ 1.1. L'électron et ses propriétés 7
§ 1.2. Variation de la masse avec la vitesse 12
§ 1.3. Le vide de Dirac. Antimatière 15

Chapitre 2. MOUVEMENT DE PARTICULES CHARGÉES DANS DES CHAMPS ÉLECTRIQUE ET MAGNÉTIQUE 21

§ 2.1. Mouvement d'une particule chargée dans un champ électrique uniforme et invariable 21
§ 2.2. Mouvement d'une particule chargée dans un champ électrique cylindrique et invariable 24
§ 2.3. Mouvement d'une particule chargée dans un champ électrique sphérique et invariable 32
§ 2.4. Mouvement d'une particule chargée dans un champ électrique variable 42
§ 2.5. Mouvement d'une particule chargée dans un champ magnétique statique et uniforme 50
§ 2.6. Mouvement de particules chargées dans l'ensemble de deux champs électrique et magnétique statiques et croisés 54
§ 2.7. Mouvement des particules dipolaires dans l'ensemble de deux champs électrique et magnétique statiques et inhomogènes . . . 57

Chapitre 3. NOTIONS DE MÉCANIQUE QUANTIQUE 60

§ 3.1. Ondes de de Broglie 60
§ 3.2. Relation d'incertitude de Heisenberg 65
§ 3.3. Equation de Schrödinger 70
§ 3.4. Méthode quasi classique de résolution de l'équation de Schrödinger 76

§ 3.5. Lois générales du mouvement à une dimension d'une microparticule quantique 84
§ 3.6. Mouvement d'une microparticule quantique dans la région d'un échelon de potentiel 86
§ 3.7. Barrières de potentiel 92
§ 3.8. Mouvement d'une microparticule quantique dans un puits de potentiel rectangulaire 97
§ 3.9. Etude quasi classique du mouvement d'une microparticule dans un puits de potentiel 105
§ 3.10. Résolution de l'équation de Schrödinger pour des états stationnaires d'un oscillateur harmonique linéaire 109
§ 3.11. Rotateur quantique rigide 116
§ 3.12. Résolution de l'équation de Schrödinger pour un atome hydrogénoïde 123
§ 3.13. Théorie de l'électron de Pauli et Dirac 134
§ 3.14. Principe de superposition d'états 145
§ 3.15. Théorie des perturbations 155

Chapitre 4. NOTIONS DE THÉORIE QUANTIQUE DE L'ÉMISSION D'ONDES ÉLECTROMAGNÉTIQUES 163

§ 4.1. Densité de types d'oscillations dans les cavités électromagnétiques. Formule de Planck 163
§ 4.2. Onde électromagnétique plane considérée comme un oscillateur harmonique virtuel. Théorie quantique (photonique) de la lumière 169
§ 4.3. Coefficients d'Einstein d'émission spontanée et d'émission stimulée de la lumière 172
§ 4.4. Etablissement par Einstein de la formule de Planck 177
§ 4.5. Diffusion de la lumière par les électrons libres 179

Chapitre 5. SYSTÈMES DE PARTICULES EN MÉCANIQUE CLASSIQUE ET EN MÉCANIQUE QUANTIQUE 186

§ 5.1. Distribution de Maxwell 186
§ 5.2. Principe d'indiscernabilité des particules identiques. Principe d'exclusion de Pauli 191
§ 5.3. Distribution de Fermi. Distribution de Bose 197
§ 5.4. Interactions d'échange. Nature de la liaison homopolaire . . . 201
§ 5.5. Résolution de l'équation de Schrödinger pour un système de deux puits de potentiel rectangulaires 208

Chapitre 6. PRINCIPES DE LA SPECTROSCOPIE ATOMIQUE ET MOLÉCULAIRE 214

§ 6.1. Lois relatives aux spectres optiques des atomes 214
§ 6.2. Spectre atomique de l'hélium. Modèle vectoriel de l'atome . . . 221
§ 6.3. Modèle vectoriel des atomes comportant deux ou un plus grand nombre d'électrons de valence 226
§ 6.4. Spectres atomiques des gaz inertes 231
§ 6.5. Spectres des rayons X des atomes. Absorption du rayonnement X 236
§ 6.6. Système périodique des éléments de Mendéléev 244
§ 6.7. Influence d'un champ magnétique sur les spectres atomiques 253

§ 6.8. Influence d'un champ électrique sur les spectres atomiques 266
§ 6.9. Structure hyperfine des spectres atomiques 269
§ 6.10. Spectres moléculaires. Diffusion Raman de la lumière 277

Chapitre 7. INTRODUCTION À LA PHYSIQUE DE L'ÉTAT SOLIDE 287

§ 7.1. Structure des cristaux 287
§ 7.2. Types de liaisons dans les cristaux 299
§ 7.3. Imperfections de la structure cristalline 303
§ 7.4. Vibrations du réseau cristallin 307
§ 7.5. Propriétés thermiques des solides 312
§ 7.6. Propriétés diélectriques des solides 320
§ 7.7. Propriétés magnétiques des solides 327

Chapitre 8. INTRODUCTION À LA THÉORIE ÉLECTRONIQUE DU SOLIDE 344

§ 8.1. Bandes d'énergie dans un cristal 344
§ 8.2. Mouvement des électrons dans un cristal 352
§ 8.3. Métaux, diélectriques, semi-conducteurs 355
§ 8.4. Etats électroniques particuliers dans les cristaux 359
§ 8.5. Statistique des électrons dans les solides 365

Chapitre 9. PHÉNOMÈNES CINÉTIQUES, OPTIQUES ET DE CONTACT DANS LES SOLIDES 375

§ 9.1. Equation cinétique de Boltzmann. Diffusion des porteurs de charges dans un cristal 375
§ 9.2. Conductibilité électrique de solides 383
§ 9.3. Supraconductivité 386
§ 9.4. Semi-conducteurs dans des champs électriques forts 397
§ 9.5. Phénomènes thermoélectriques, galvanomagnétiques et thermomagnétiques dans les solides 406
§ 9.6. Phénomènes de contact dans les solides 419
§ 9.7. Phénomènes à la surface des semi-conducteurs et dans les couches minces 439
§ 9.8. Processus électroniques dans les semi-conducteurs amorphes . . 450
§ 9.9. Processus optiques et photoélectriques dans les semi-conducteurs 455

Chapitre 10. PRINCIPES PHYSIQUES DE L'ÉLECTRONIQUE DES ÉMISSIONS 475

§ 10.1. Différentes espèces d'émissions électronique et ionique 475
§ 10.2. Emission de champ par les métaux et les semi-conducteurs . . 481
§ 10.3. Emission électronique explosive 495
§ 10.4. Emission d'électrons chauds par des couches diélectriques minces sur support métallique, par des structures métal-diélectrique-métal et semi-conducteur-métal 499
§ 10.5. Emission d'électrons chauds par des semi-conducteurs homogènes et par des jonctions *p-n* 506
§ 10.6. Emission d'électrons chauds par des films métalliques dispersés 514
§ 10.7. Emission photoélectronique 519

§ 10.8. Emission électronique secondaire 540
§ 10.9. Emission thermoélectronique 571
§ 10.10. Ionisation superficielle et émission thermoionique 582
§ 10.11. Interaction des ions avec un solide 592

Chapitre 11. PHÉNOMÈNES ÉLECTRIQUES DANS LES GAZ . . . 609
§ 11.1. Apparition et disparition de particules chargées dans un gaz 609
§ 11.2. Diverses formes de décharges électriques dans les gaz. Décharges non autonome et autonome 621
§ 11.3. Décharge luminescente. Décharge en régime d'arc 630
§ 11.4. Plasma à décharge gazeuse 638
§ 11.5. Décharges par étincelle, en couronne et à haute fréquence . . . 664
Bibliographie 674
Index alphabétique des matières 677